



**Ana Rita Besteiro de Oliveira Monteiro**

Licenciatura em Ciências de Engenharia Física

**ESTUDO DA DINÂMICA DA CRIAÇÃO E  
DA RELAXAÇÃO DE  
BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA EM  
FILMES AUTOMONTADOS DE  
PAH/PAZO**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Física

Orientador: Professora Doutora Maria de Fátima G. S. C. Raposo, FCT-UNL

Coorientador: Professor Doutor Paulo António M. F. Ribeiro, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Orlando M. N. Teodoro

Arguente: Doutora Quirina A. T. Ferreira

Vogais: Prof. Doutora Maria de Fátima G. S. C. Raposo

Prof. Doutor Paulo António M. F. Ribeiro



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro de 2013**



**2013**

**Estudo da Criação e da Relaxação de Birrefringência Fotoinduzida em Filmes Automontados de PAH/PAZO**  
**Ana Monteiro**





**Ana Rita Besteiro de Oliveira Monteiro**

Licenciatura em Ciências de Engenharia Física

**ESTUDO DA DINÂMICA DA CRIAÇÃO E  
DA RELAXAÇÃO DE  
BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA EM  
FILMES AUTOMONTADOS DE  
PAH/PAZO**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Física

Orientador: Professora Doutora Maria de Fátima G. S. C. Raposo, FCT-UNL

Coorientador: Professor Doutor Paulo António M. F. Ribeiro, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Orlando M. N. Teodoro

Arguente: Doutora Quirina A. T. Ferreira

Vogais: Prof. Doutora Maria de Fátima G. S. C. Raposo  
Prof. Doutor Paulo António M. F. Ribeiro



**Julho de 2013**



# **Estudo da dinâmica da criação e da relaxação de birrefringência fotoinduzida em filmes automontados de PAH/PAZO**

Copyright©2013 – Todos os direitos reservados. Ana Rita Besteiro de Oliveira Monteiro. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciência e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar a dissertação através de exemplares impressos, reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.





“Touch a scientist and you touch a child.”

**Ray Bradbury**



À minha família.  
Àqueles que me possibilitaram a construção deste futuro.



## **Agradecimentos**

À minha orientadora, Professora Doutora Maria de Fátima Raposo, por toda orientação e apoio recebido. Pelas palavras de conforto, aos conselhos, paciência e dedicação ao longo desta tese. Pelas conversas, dentro e fora do âmbito científico. Pela amizade recebida e desenvolvida ao longo de todo o meu percurso.

Ao Professor Doutor Paulo António Ribeiro, pela sua prontidão na resolução de problemas e coorientação. Pela sua boa disposição e descontração.

A todos os elementos da Linha 5 do CEFITEC, pela ajuda, prontidão e apoio que foi dispensada: Professor Doutor João Lourenço, Jorge Ribeiro, Andreia Arrimar e Ana Teresa.

Ao Doutor Filipe Folgosa, bem como ao REQUIMTE/DQ, pela disponibilização do espectrofotómetro de UV-VIS.

Ao Professor Doutor João Lourenço, pela disponibilidade imediata e ajuda nas medidas de espessura obtidas por elipsometria, no CFM do IST.

Ao Professor Guilherme Lavareda, do Centro de Física Molecular do IST, por toda a sua ajuda nas medidas de perfilometria.

Ao Professor João Sotomayor, pela pronta disponibilização do FTIR do DQ.

À equipa do Instituto Italiano de Tecnologia (IIT) pelo interesse e colaboração nas medidas de AFM.

Ao coordenador do curso, o Professor Doutor Orlando Teodoro, pela enorme preocupação e zelo por todos nós, alunos.

A todos os professores que, ora com conselhos, ora com críticas, contribuíram para o meu desenvolvimento tanto a nível científico como a nível pessoal.

À Ana Teresa pela boa disposição e pela sua ajuda no FTIR. Boa sorte no futuro que se avizinha.

Ao Hugo Rações pela implementação da plataforma de monitorização do LabVIEW e pela ajuda na montagem experimental.

Aos meus pais, Anabela e José Monteiro, pela educação, pelo amor, pelo apoio e apoio ao longo da minha vida. Pelas alegrias, pelas tristezas, pelo interesse. Por tudo!

Ao meu noivo, André Timóteo, pelas longas conversas de apoio, pela paciência, pela amizade e pelo amor. Pela cumplicidade e por ser o meu pilar.

À minha família por me terem proporcionado o meu presente e o futuro que daqui advier.

A todos os que tornaram este trilha mais fácil de caminhar!



## Resumo

Nesta dissertação foi estudada a dinâmica de criação e relaxação em filmes finos automontados do polieletrólito poli(hidrocloreto de alilamina) (PAH) e do azopolieletrólito poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiol), sal de sódio (PAZO), na medida em que foi analisada a forma como as imposições óticas mais relevantes, como a potência e o comprimento de onda, promovem a otimização da birrefringência fotoinduzida. Mais concretamente, averiguou-se a dependência dos tempos correspondentes à criação e à relaxação com a potência e o comprimento de onda do laser de escrita, e foi determinada a fluência respeitante aos filmes automontados de (PAH/PAZO)<sub>10</sub>. Adicionalmente, investigou-se o efeito de medições sucessivas no mesmo ponto dos filmes e estudou-se o possível efeito de degradação dos filmes devido ao elevado tempo de exposição à radiação do laser de escrita. Com efeito, foram obtidas curvas de criação e relaxação de birrefringência que revelaram uma diminuição dos tempos caraterísticos da criação com a progressão de medições sucessivamente realizadas no mesmo local do filme, bem como um aumento da birrefringência residual, sem alteração significativa no tempo de relaxação. Observou-se que os tempos caraterísticos diminuem com o aumento de potência do laser de escrita, significando que a taxa de ciclos de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans* aumenta, em oposição ao aumento do sinal de birrefringência, que atinge o valor máximo de  $3,83 \times 10^{-4}$  para 70 mW. O aumento do comprimento de onda do laser de escrita, que se traduz numa diminuição da energia do mesmo, resultou num aumento das constantes de tempo caraterísticas da criação, que acompanha o decréscimo de absorvância do filme à mesma taxa, mantendo-se aproximadamente constante a da relaxação. A exposição dos filmes de PAZO a uma dose de radiação excessiva possibilitou a verificação da diminuição da fluência, ou seja, quanto mais energética era a radiação incidente, menos dose de radiação o filme aceita até, possivelmente, degradar.

**Palavras-chave:** Birrefringência, LBL, Azobenzeno, PAH, PAZO.





## Abstract

This dissertation concerns on the characterization of the creation and relaxation dynamics of photoinduced birefringence in layer-by-layer (LBL) thin films of poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and poly(1-(4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)-benzene sulfonamide)-1,2-ethanediyl, sodium salt) (PAZO), in terms of the most relevant experimental optical conditions. Specifically, it was investigated the dependence of creation and relaxation times with tuning of the writing laser power and wavelength, and the fluency of (PAH/PAZO)<sub>10</sub> films was determined. In addition, the effect of successive measurements at the same beam incidence point of the film was investigated, as well the possible effect on film degradation due to exposure time to the writing beam laser. The creation and relaxation birefringence curves revealed a decrease in characteristic creation time in each measurement, as well as an increase of residual birefringence. No changes have been observed in the birefringence relaxation time. Characteristic times were seen to decrease with of the writing laser power, as a result of growing number of photoisomerization *trans*→*cis*→*trans* cycles. In contrast, the birefringence increased and reached a maximum value of  $3,83 \times 10^{-4}$  for a writing beam power of 70 mW. The writing laser beam wavelength increment, which results in a diminishing laser energy, led to the increase of characteristic creation time constants at the same rate of the absorbance decrease. The relaxation time remained practically unchanged with wavelength. The exposure of PAZO films to a high dose of radiation, induced a decrease of fluency, meaning the higher the radiation energy, the less energy density the films can accept without degradation.

**Keywords:** Birefringence, LBL, Azobenzene, PAH, PAZO.



## Índice de Matérias

<b>Capítulo 1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2. Fotoisomerização e Birrefringência Fotoinduzida.....</b>	<b>5</b>
2.1. Azobenzenos .....	5
2.2. Fotoisomerização dos Azobenzenos .....	6
2.3. Birrefringência Fotoinduzida.....	8
2.3.1. Modelos Teóricos para a Criação e Relaxação da Birrefringência .....	10
2.3.1.1. Modelo de Debye .....	11
2.3.1.2. Modelo de Kohlrausch Williams Watts (KWW) .....	11
2.3.1.3. Modelo Biexponencial .....	11
2.3.1.4. Modelos de Redistribuição Angular.....	12
<b>Capítulo 3. Materiais e Métodos Experimentais .....</b>	<b>13</b>
3.1. Materiais .....	13
3.1.1. PAZO .....	13
3.1.2. PAH .....	14
3.2. Técnicas de Preparação de Filmes Finos .....	14
3.2.1. Filmes Automontados para Fotónica.....	14
3.2.2. Filmes Automontados de (PAH/PAZO) <sub>n</sub> .....	16
3.2.3. Filmes de PAZO por Derramamento .....	18
3.3. Técnicas de Caracterização.....	18
3.3.1. Espectroscopias .....	18
3.3.1.1. Espectroscopia de UV-VIS.....	18
3.3.1.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	20
3.3.2. Microscopias.....	23
3.3.2.1. Microscopia Ótica de Transmissão .....	23
3.3.2.2. Microscopia de Forças Atômicas .....	24
3.4. Perfilometria .....	26
3.5. Sistema de Criação e Medição de Birrefringência .....	27
<b>Capítulo 4. Dinâmica da Criação e da Relaxação de Birrefringência .....</b>	<b>29</b>
4.1. Efeito do Número de Bicamadas.....	29
4.2. Efeito de Medições Sucessivas.....	32
4.3. Efeito da Potência .....	37
4.4. Efeito do Comprimento de Onda.....	43
4.5. Efeito do Tempo Máximo de Irradiação .....	46
<b>Capítulo 5. Conclusões e Perspetivas Futuras.....</b>	<b>55</b>

5.1.	Conclusões .....	55
5.2.	Trabalhos Futuros .....	56
<b>Anexos</b>	.....	<b>57</b>
A.	Fichas de Segurança dos Polieletrólitos .....	57
a)	Ficha de Segurança do PAZO .....	57
b)	Ficha de Segurança do PAH.....	57
B.	Descrição dos Equipamentos da Montagem Experimental .....	58
a)	Laser Cilíndrico de He-Ne .....	58
b)	Laser Cilíndrico de Ar+ .....	59
c)	Detetor de Potência Newport 818-UV .....	60
d)	Chopper Stanford SR540 .....	60
e)	Amplificador Lock-in .....	61
C.	Lista de Material Utilizado para a Preparação dos Filmes Automontados .....	62
<b>Bibliografia</b>	.....	<b>63</b>

## Índice de Figuras

Figura 2.1. Estruturas moleculares do (a) benzeno e do (b) grupo azobenzênico. ....	5
Figura 2.2. Conformações geométricas de um azobenzeno (a) <i>trans</i> e (b) <i>cis</i> , bem como do seu processo isomerização <i>trans</i> → <i>cis</i> , por absorção de luz ( $h\nu$ ), e <i>cis</i> → <i>trans</i> , por ação da luz ( $h\nu'$ ), do calor ( $\Delta$ ) ou do tempo ( $\tau$ ). $P_{trans}$ e $P_{cis}$ representam os momentos de dipolo associados à forma <i>trans</i> e <i>cis</i> , respetivamente, $h$ a constante de <i>Planck</i> , $\nu$ a frequência da luz absorvida e $N=N$ corresponde à ligação covalente do grupo azo. A transformação <i>cis</i> → <i>trans</i> ocorre também por relaxação no tempo. $R_1$ e $R_2$ representam grupos doadores e recetores de eletrões. Imagem adaptada da referência [19]. ....	6
<b>Figura 2.3.</b> Alteração da direção e do módulo do momento dipolar da molécula da forma <i>trans</i> relativamente à forma <i>cis</i> , onde o ângulo $\alpha$ é, aproximadamente, $50^\circ$ . ....	7
Figura 2.4. Geometria e dimensões das formas isoméricas <i>trans</i> e <i>cis</i> . Imagem adaptada da referência [23]. ....	7
Figura 2.5. Modelo simplificado dos estados moleculares no processo de isomerização. $\delta_{trans}$ e $\delta_{cis}$ representam as secções de absorção dos fótons pelos isómeros <i>trans</i> e <i>cis</i> . $\Phi_{trans}$ e $\Phi_{cis}$ correspondem aos rendimentos quânticos, ou seja, representam as eficiências quânticas dos processos de fotoisomerização <i>trans</i> → <i>cis</i> e <i>cis</i> → <i>trans</i> por fóton absorvido. $\gamma$ é a taxa de isomerização térmica. ....	7
Figura 2.6. Representação dos mecanismos de rotação e inversão do azobenzeno. Figura retirada da referência [29]. ....	8
Figura 2.7. Isomerização de um azobenzeno através da transição <i>trans</i> → <i>cis</i> → <i>trans</i> , onde $E$ representa o campo elétrico, $M$ o eixo ótico do momento dipolar, $h$ a constante de <i>Planck</i> e $\nu$ a frequência da luz linearmente polarizada. Imagem retirada da referência [19]. ....	8
Figura 2.8. Esquema da orientação aleatória dos cromóforos na presença de luz não linearmente polarizada, em (a), e da orientação preferencial na presença de luz linearmente polarizada, em (b) e (c). $E$ e $k$ correspondem ao vetor campo elétrico e ao vetor de onda, respetivamente. ....	9
Figura 2.9. Sinal característico da criação e relaxação de birrefringência em função do tempo. A - Momento de incidência do laser de escrita no meio. B - Momento em que se desliga o laser de escrita. C - Extinção da birrefringência. 1- Criação de birrefringência fotoinduzida. 2- Relaxação da birrefringência até atingir um valor constante correspondente a uma orientação molecular residual. 3- Reorientação molecular do filme. Imagem adaptada da referência [30]. ....	10
<b>Figura 3.1.</b> Esquema da estrutura molecular do PAZO. Figura adaptada da referência [20]. ...	13
Figura 3.2. Representação esquemática da estrutura molecular do polieletrólito poli(hidrocloreto de alilamina) (PAH). Figura retirada da referência [36]. ....	14
Figura 3.3. Esquema ilustrativo do método de construção de filmes finos automontados através da técnica LBL. (a) Adsorção de uma camada de PAH no substrato hidrofiliado, durante 3 min. (b) Lavagem do substrato com uma camada de PAH na solução de lavagem. (c) Adsorção de uma camada de PAZO na camada de PAH, durante 3 min. (d) Lavagem da bicamada de PAH/PAZO na solução de lavagem. ....	17
Figura 3.4. Possível esquema do sistema ótico do espectrofotómetro UV-VIS. Imagem adaptada da referência [48]. ....	19

Figura 3.5. Representação esquemática dos diferentes modos de vibração: por estiramento (a) simétrico e (b) assimétrico; e por deformação (c) tesoura, (d) torção, (e) rotação e (f) balanço. ....	21
Figura 3.6. Esquematização de um espectrofotômetro FTIR com um interferômetro de Michelson. ....	22
Figura 3.7. Representação esquemática da formação de imagem num microscópio ótico composto. O – Objeto; L1 – Lente objetiva; F1 – Foco da objetiva; L2 – Lente ocular; F2 – Foco da ocular; $I_{\text{objetiva}}$ – Imagem real, ampliada e invertida, formada pela objetiva; $I_{\text{final}}$ – Imagem final (virtual, ampliada e invertida) fornecida pela ocular. ....	24
Figura 3.8. Esquematização da constituição básica de um microscópio de forças atômicas. x, y e z representam as coordenadas de translação do porta amostras, que são controladas por um piezoelétrico. $\Delta z$ corresponde à direção de vibração da microviga. ....	25
Figura 3.9. Representação da dependência da força sentida entre o <i>tip</i> e a amostra em função da distância entre estes. Indicação das regiões de funcionamento dos diferentes modos de operação. Imagem adaptada da referência [54]. ....	26
Figura 3.10. Representação do método de funcionamento e medição de um perfilômetro de contato. ....	27
Figura 3.11. Montagem experimental proposta a utilizar na detecção da criação e relaxação da birrefringência em filmes finos automontados de (PAH/PAZO) <sub>n</sub> , com a inclusão de um <i>chopper</i> e um amplificador <i>lock-in</i> . (a) Laser de leitura de He-Ne. (b) Laser de escrita de Ar <sup>+</sup> . (c) Parafuso micrométrico para controlo da potência de saída do laser de Ar <sup>+</sup> . (d) Ventoinha de exaustão do laser de escrita. (e) Filtro de densidade neutra para prevenir uma situação de saturação do <i>lock-in</i> . (f) <i>Chopper</i> . (g) Amplificador <i>lock-in</i> . (h) Polarizador a 45° com o laser de escrita. (i) Espelho. (j) Porta amostras com forno de temperatura. (k) Controlador PID do forno. (l) Analisador a 90° com o polarizador. (m) Fotodetector. (n) Placa de aquisição de dados. (o) Sistema de aquisição de dados. ....	28
Figura 4.1. Sinal transmitido, normalizado, das curvas de criação, relaxação e apagamento de birrefringência em filmes de PAH/PAZO de 10 e 20 bicamadas. ....	29
Figura 4.2. Espectro normalizado da absorvância dos filmes de PAH/PAZO com 10 e 20 bicamadas. As curvas a tracejado representam os ajustes às duas bandas de absorção associadas às transições moleculares $\pi-\pi^*$ (banda de maior intensidade e energia) e $n-\pi^*$ (banda de menor intensidade e energia). ....	30
Figura 4.3. Representação da orientação dos momentos de dipolo dos cromóforos do PAZO para a formação de agregados do tipo (a) H e (b) J, que conduzem a um efeito hipsocrômico e batocrômico, respetivamente. ....	31
Figura 4.4. Representação dos primeiros instantes da cinética da criação de birrefringência em filmes de PAH/PAZO com (a) 10 e (b) 20 bicamadas, registados em medições sucessivas no mesmo ponto da amostra. A birrefringência foi criada com uma potência do laser de escrita de 60,0 mW ( $\approx 849 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). ....	33
Figura 4.5. Constantes de tempo características dos processos rápido, $\tau_1$ , e lento, $\tau_2$ , para filmes automontados de PAH/PAZO com (a) 10 e (b) 20 bicamadas, e respetivas magnitudes normalizadas, $I_1$ e $I_2$ , em (a') e (b'), respetivamente. As linhas presentes no gráfico são meramente indicativas e correspondem à tendência comportamental das variáveis representadas. ....	35
Figura 4.6. Curvas sucessivas de criação de birrefringência. O gráfico inserido representa o sinal transmitido no instante inicial da criação de birrefringência ( $t=0 \text{ s}$ ) para um conjunto de três medições sucessivas num filme de (PAH/PAZO) <sub>10</sub> , realizadas com uma potência do laser	

de escrita de 60,0 mW ( $\approx 849 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). A linha a cheio representa uma linha de tendência. ....	36
Figura 4.7. Representação gráfica normalizada dos primeiros instantes dos processos de birrefringência, em filmes de $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ , irradiados com uma potência do laser de escrita variável. ....	37
Figura 4.8. Representação gráfica do comportamento (a) dos tempos caraterísticos da criação de birrefringência fotoinduzida em filmes de $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ e (b) das magnitudes dos processos rápido e lento. As linhas, a cheio e a tracejado, correspondem a linhas de tendência. ....	39
Figura 4.9. Representação gráfica do valor de birrefringência determinado. A linha a cheio representa uma linha auxiliar de tendência. ....	40
Figura 4.10. Representação das curvas correspondentes à relaxação de birrefringência induzida em filmes de $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ . ....	41
Figura 4.11. Representação gráfica do comportamento do tempo caraterístico da criação de birrefringência fotoinduzida em filmes de $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ . As linhas, a cheio e a tracejado, correspondem a linhas de tendência. ....	42
Figura 4.12. Gráfico dos primeiros instantes (a) da criação e (b) da relaxação de birrefringência, em filmes de $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ , com o laser de escrita sintonizado em comprimentos de onda de 514, 496, 477 e 472 nm. ....	43
Figura 4.13. Representação gráfica dos tempos caraterísticos da correspondentes à criação de birrefringência fotoinduzida em filmes de $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ , em função do comprimento de onda do laser de escrita. As linhas, a cheio e a tracejado, correspondem a linhas de tendência. ....	44
Figura 4.14. Gráfico da dependência da celeridade do processo de criação de birrefringência, com o comprimento de onda do laser de escrita e respetiva absorvância dos filmes de $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ . ....	45
Figura 4.15. Sinal transmitido pelo filme de $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ aquando sujeito ininterruptamente ao laser de escrita, com uma potência de 80 mW e um comprimento de onda de 514 nm ( $\approx 2,42 \text{ eV}$ ). ....	46
Figura 4.16. Dependência da fluência dos filmes de $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ com a energia do laser de escrita. A linha a cheio representa uma linha guia. ....	47
Figura 4.17. Gráfico de absorvância obtido por espectroscopia de infravermelho, para um filme não irradiado. (a), (b) e (c) são regiões selecionadas no espectro para uma posterior e facilitada descrição e decomposição. (a) $1700\text{-}1520 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $1520\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$ e (c) $1220\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ . ....	49
Figura 4.18. Representação gráfica da desconvolução dos picos de absorção das regiões (a) $1700\text{-}1520 \text{ cm}^{-1}$ , (b) $1520\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$ e (c) $1220\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ , identificadas na figura antecedente. ....	50
Figura 4.19. Espectro de infravermelhos de um filme PAZO <i>cast</i> antes e depois de ser subtido a um tempo de irradiação excessivo, para um comprimento de onda de 514 nm. A numeração de cada pico permite a identificação de posteriores rácios efetuados. ....	52





## Índice de Tabelas

Tabela 4.1. Parâmetros resultantes do ajuste tipo gaussiano aos espectros dos filmes de PAH/PAZO com 10 e 20 bicamadas. $x_{ci}$ , $w_i$ e $A_i$ são parâmetros resultantes do ajuste gaussiano. ....	30
Tabela 4.2. Densidade de matéria adsorvida em filmes de PAH/PAZO de 10 e 20 bicamadas, calculada através das bandas de adsorção centradas a 360 e 440 nm. ....	32
Tabela 4.3. Tabela resumo das constantes de tempo características dos processos rápido, $\tau_1$ , e lento, $\tau_2$ , e respectivas magnitudes normalizadas, $I_1$ e $I_2$ , resultantes da criação de birrefringência em filmes de PAH/PAZO com 10 e 20 bicamadas. ....	34
Tabela 4.4. Síntese das constantes de tempo características dos processos rápido, $\tau_1$ , e lento, $\tau_2$ , da criação de birrefringência, obtidas para diversas condições de potência do laser de escrita, bem como as magnitudes dos processos rápido, $I_1$ , e lento, $I_2$ . ....	38
Tabela 4.5. Síntese da constante de tempo característica do processo de relaxação de birrefringência, $\tau_3$ , obtida para diversas condições de potência do laser de escrita. ....	42
Tabela 4.6. Tabela resumo das constantes de tempo características dos processos rápido, $\tau_1$ , e lento, $\tau_2$ , e respectivas magnitudes normalizadas, $I_1$ e $I_2$ , resultantes da criação de birrefringência com diversos comprimentos de onda. ....	44
Tabela 4.7. Tabela resumo do tempo máximo de irradiação e da fluência, para diferentes comprimentos de onda. ....	47
Tabela 4.8. Imagens da região irradiada dos filmes de (PAH/PAZO) <sub>10</sub> , obtidas por microscopia ótica com um modo de contraste <i>Bright Field</i> (BF), para comprimentos de onda de 514, 488 e 465 nm. Apresenta-se também a região não irradiada do filme, para termos de comparação. As imagens apresentadas foram obtidas com lentes de ampliação x10, x50 e x100. ....	48
Tabela 4.9. Síntese das principais bandas de absorção observadas no espectro de absorvância na região do infravermelho, para filmes de (PAH/PAZO) <sub>10</sub> não irradiados. ....	51
Tabela 4.10. Parâmetros do ajuste das curvas gaussianas do espectro de absorção (1750-1550 cm <sup>-1</sup> ) do filme de PAZO, antes e depois de irradiar com um comprimento de onda de 514 nm. ....	53



## Lista de Siglas

AFM	Microscopia de Forças Atômicas (do inglês, <i>Atomic Force Microscopy</i> )
BK7	Vidro ótico de borossilicato
CFM	Centro de Física Molecular
FTIR	Espetrofotômetro de Infravermelho por Transformada de <i>Fourier</i> (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared</i> )
IIT	Instituto Italiano da Tecnologia
IST	Instituto Superior Técnico
LBL	Camada por camada (do inglês, <i>Layer-by-layer</i> )
MO	Laranja de metileno ( <i>Methyl Orange</i> )
PAH	Poli(hidrocloreto de alilamina)
PAZO	Poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) - benzenesulfonamida)-1,2-etanodiol), sal de sódio)
PAH/PAZO	Filmes automontados de PAH e PAZO
(PAH/PAZO) <sub>n</sub>	Filmes automontados de PAH e PAZO com n bicamadas
PDAC	Poli(cloreto de dialildimetil amônia)
POMA	Poli(o-metoxianilina)
SEM	Microscópio eletrônico de varrimento (do inglês, <i>Scanning Electronic Microscope</i> )
STM	Microscópio de varrimento por tunelamento (do inglês, <i>Scanning Tunneling Microscope</i> )
TEM	Microscópio eletrônico de tunelamento (do inglês, <i>Transmission Electronic Microscope</i> )
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-visível
VIS	Visível
VUV	Ultravioleta de Vácuo ( <i>Vacuum Ultraviolet</i> )

## Lista de Símbolos

$A_i$	Área da gaussiana $i$
$A_{\text{secção}}$	Área da secção transversal do feixe de escrita
$bit$	Digito binário (do inglês, <i>Binary Digit</i> )
$E$	Campo elétrico
$F$	Fluência
$I$	Irradiância
$I_0$	Intensidade de luz incidente no filme
$I_1$	Magnitude normalizada do processo rápido
$I_2$	Magnitude normalizada do processo lento
$k$	vetor de onda
$kJ$	Quilojoule
$k_1$	Constante de velocidade do processo rápido
$k_2$	Constante de velocidade do processo lento
$\lambda$	Comprimento de onda
$M$	Molar ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )
$N=N$	Ligação dupla de dois átomos de azoto
$n\rightarrow\pi^*$	Transição eletrónica de uma orbital molecular $n$ para uma $\pi^*$
$nm$	Nanómetro
$P_{\text{escrita}}$	Potência do laser de escrita
$\pi\rightarrow\pi^*$	Transição eletrónica de uma orbital molecular $\pi$ para uma $\pi^*$
$\rho$	Resistividade elétrica
$t_{\text{irradiação}}$	Tempo máximo de irradiação de um filme de PAH/PAZO
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$\tau_1$	Constante de tempo característica referente ao processo rápido da criação de birrefringência
$\tau_2$	Constante de tempo característica referente ao processo lento da criação de birrefringência
$\tau_3$	Constante de tempo característica referente ao processo curto do decaimento da birrefringência criada
$u.a.$	Unidades arbitrárias
$x_{Ci}$	Comprimento de onda correspondente ao valor máximo da banda $i$
$W_i$	Largura a meia altura correspondente à gaussiana $i$

## Capítulo 1. Introdução

A fotônica tem em vista o desenvolvimento de dispositivos de funcionamento rápido e estável, nos quais a luz substitui as funções usualmente executadas eletronicamente, nomeadamente no processamento de dados. A criação de luz artificial – através de lâmpadas e lasers por exemplo – e o aparecimento da fibra ótica, permitiu o desenvolvimento de aplicações tecnológicas em grande escala no campo da fotônica, na qual a luz é o recurso base de comunicação na transferência de informação. Trata-se, portanto, de uma ótima substituta aos dispositivos eletrônicos convencionais que empregam na sua gênese cabos elétricos energeticamente dissipativos e com uma reduzida velocidade de processamento de informação.

O fabrico de dispositivos fotônicos, ou seja, dispositivos de processamento e armazenamento ótico de sinal, requer o desenvolvimento de novos materiais, e inerentes técnicas de produção, que apresentem uma grande capacidade de retenção de informação e propriedades eletro-óticas que possibilitem uma velocidade de transmissão da ordem de centenas de Gbit/s [1].

Do ponto de vista tecnológico e científico, os materiais poliméricos funcionalizados com moléculas orgânicas de cromóforos polares, como por exemplo os compostos fotoativos [2], nomeadamente os azobenzenos, apresentam-se como uma alternativa aliciante ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Estes polímeros possuem um elevado momento dipolar bem como uma boa capacidade de fotoisomerização o que conduz à criação de anisotropia, essencial ao desenvolvimento dos dispositivos supramencionados. No entanto, as suas propriedades não se encontram suficientemente documentadas, nem como reagem a agentes óticos externos. Faça-se entender que o comportamento de azopolímeros, face a diferentes condições de irradiação – tais como a potência, o comprimento de onda e a densidade de energia – não se encontra profundamente investigado de modo a possibilitar o salto para aplicações práticas que envolvam os mesmos.

Num dos escassos trabalhos existentes, a dinâmica da criação e relaxação de birrefringência em filmes de PAZO preparados por derramamento, foi estudada para diferentes potências do laser de escrita [3]. Concluiu-se que o incremento de potência do laser de escrita induziu um decréscimo do tempo de criação de birrefringência, isto é, um aumento da rapidez do processo. Também o sinal máximo de birrefringência se verificou crescente com a potência do laser de escrita. No entanto, o tempo de relaxação permaneceu aproximadamente constante para os diferentes valores de potência.

A dinâmica da criação e relaxação de birrefringência foi estudada em função da temperatura, em filmes automontados (LBL, do inglês *layer-by-layer*), ou camada por camadas, de poli(hidrocloreto de alilamina) (PAH) e poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) - benzenesulfonamida)-1,2-etanodiol), sal de sódio (PAZO) [4], e inferiu-se que o sinal máximo de birrefringência diminui com o aumento de temperatura, bem como para diferentes valores de pH do PAH. Relativamente aos tempos de criação e relaxação de birrefringência, em filmes com  $\text{pH}(\text{PAH}) < 8$ , verificou-se que a rapidez destes processos tende a aumentar com o incremento de

temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura induzida no filme, menor foi o tempo necessário para se completar os respectivos processos. No entanto, para um  $\text{pH}(\text{PAH})=8$  foi observado um aumento tanto do tempo de criação, como do tempo de relaxação, que se explica com o facto da interação entre os polieletrólitos ser mínima, uma vez que o PAH tem menos carga elétrica mas o PAZO continua ionizado. Consequentemente, a presença de contraíões dificultam a orientação dos cromóforos. Mais se acrescenta, que para temperaturas iguais ou superiores a  $60^\circ\text{C}$ , quase não se observa relaxação. Por outras palavras, mostrou-se com este estudo que os filmes LBL de PAH/PAZO são bastante estáveis a elevadas temperaturas, sendo ótimos candidatos para integração em memórias óticas estáveis a altas temperaturas.

Os filmes LBL de PAH/PAZO encontram-se, também, bem caracterizados, na medida em que foi utilizada a espectroscopia de ultravioleta de alta resolução para identificação das bandas de absorção dos polieletrólitos, bem como para a determinação do grau de ionização do PAH [5]. A determinação do grau de ionização do PAZO foi determinada por espectroscopia de infravermelho. Foi demonstrado que o grau de ionização dos polímeros afeta as energias de excitação eletrónica dos mesmos. Acerca da caracterização do PAZO, conclui-se que este apresenta quatro bandas de absorção (353, 270, 224 e 186 nm), sendo as mesmas influenciadas pela concentração e pelo pH do polímero. Por outro lado, mostrou-se que o aumento do pH do PAZO implica uma diminuição do grau de ionização do PAH (menos cargas positivas  $\text{NH}_3^+$ ). Associado a este decréscimo encontra-se um aumento da área do pico correspondente ao grupo iónico  $\text{NH}_3^+$ , indicando um aumento da quantidade de PAH adsorvida no substrato. Já relativamente ao PAZO, verificou-se que o grau de ionização do mesmo aumenta com o aumento de pH. A determinação do grau de ionização foi calculada por comparação da área dos picos correspondentes ao grupo carboxílico ( $\text{COOH}$ ) e o mesmo grupo desprotonado  $\text{COO}^-$ . Paralelamente à alteração do grau de ionização, a banda correspondente à absorção do grupo azo sofreu um efeito batocrómico, o que sugere a existência de agregados do tipo J. Este tipo de agregados, estão relacionados com cargas elétricas, o que sugere a alteração da quantidade de aniões carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ). Por conseguinte, uma alteração no grau de ionização apresenta repercussões tanto no efeito de agregação como na estrutura eletrónica da molécula, o que implica uma alteração na posição e intensidade da respetiva banda de absorção.

Foi dentro deste contexto que surgiu o propósito de caracterizar o efeito da potência e do comprimento de onda em filmes automontados de PAH/PAZO, com vista a desenvolvimento de futuros dispositivos fotónicos. Assim, o objetivo desta tese reside no estudo das condições mais favoráveis à criação de birrefringência fotoinduzida em filmes PAH/PAZO, na qual se atribui ênfase ao modo como as imposições óticas, nomeadamente a energia e potência do feixe de escrita, influenciam a dinâmica da criação e da relaxação, e quais otimizam o sinal birrefringente transmitido pelo filme. Visou-se, também, enfatizar o estudo do efeito de sucessivos ciclos de criação e relaxação de birrefringência no mesmo ponto do filme. Por fim, procedeu-se ao cálculo da fluência dos filmes, que evidenciou ser proporcional à energia da radiação incidente. A possível degradação dos mesmos, após irradiação do tempo máximo admitido foi estudada através de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*.

Esta dissertação encontra-se dividida em mais quatro capítulos e uma seção de anexos. No Capítulo 2 foi efetuada uma sintética revisão bibliográfica acerca dos azobenzenos e respetivo processo de fotoisomerização e de birrefringência fotoinduzida. O Capítulo 3 descreve os polímeros utilizados nos filmes, bem como as respetivas técnicas de produção e caracterização. Adicionalmente, ainda no Capítulo 3, é descrita a montagem experimental utilizada na medição da birrefringência fotoinduzida, bem como os equipamentos utilizados. No Capítulo 4 procedeu-se ao estudo da dinâmica da birrefringência, visando a influência da potência e energia do laser de escrita, tal como o tempo de irradiação e respetivas consequências. Por fim, no Capítulo 5 apresenta-se a conclusão de todo o trabalho desenvolvido e sugestões de desenvolvimento de posteriores trabalhos no mesmo âmbito. De forma adicional, foi inserido uma seção de anexos, que contém a demonstração da expressão da birrefringência, as fichas de segurança dos materiais utilizados nos filmes automontados, a descrição dos equipamentos utilizados na montagem experimental e uma lista de material de laboratório utilizado para a preparação de filmes.



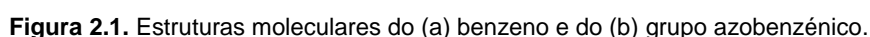


Este capítulo visa abordar os fenômenos físicos da fotoisomerização e da birrefringência fotoinduzida em azobenzenos. Para um melhor enquadramento, é também introduzido o conceito de azobenzeno e descritas as suas principais propriedades.

Os compostos azobenzênicos são classificados de acordo com as energias das bandas de absorção correspondentes às transições moleculares  $\pi-\pi^*$  e  $n-\pi^*$ , subdividindo-se em três categorias distintas [6]:

- Adiante, apenas se procede à descrição dos azobenzenos porque é a categoria na qual o azopolímero utilizado se insere.

O termo azobenzeno é utilizado para designar compostos formados por dois anéis benzénicos (ou aromáticos) ligados por uma ligação dupla entre dois átomos de azoto ( $-N=N-$ ), designado por grupo azo. Estes compostos apresentam diversas e fortes colorações consoante o grupo dos anéis benzénicos, sendo por isso designados por cromóforos. As estruturas moleculares do anel benzénico e do grupo azobenzénico apresentam-se na Figura 2.1.

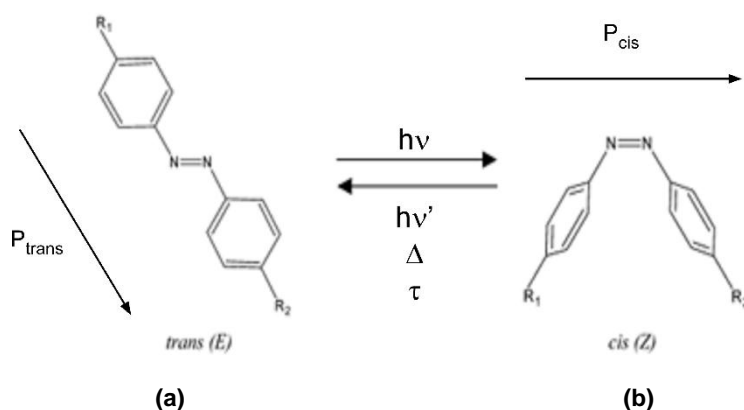


## 2.2. Fotoisomerização dos Azobenzenos

Nos últimos anos, os polímeros funcionalizados com grupos azo, tais como os azobenzenos, têm demonstrado ser os principais candidatos para desenvolver aplicações nas áreas da optoelectrónica e da fotónica devido às suas propriedades óticas [7-10] nomeadamente dispositivos óticos de armazenamento de informação [11, 12], holografia de polarização [13], sensores, *coatings* e díodos poliméricos emissores de luz, entre outros [14].

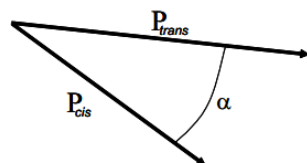
Uma das propriedades mais importantes destes cromóforos reside na existência de duas conformações moleculares de energias distintas, a forma *cis* e a forma *trans* (Figura 2.2.), que dão origem ao fenómeno de fotoisomerização. A capacidade de fotoisomerização, descoberto em 1987 por Hartley [15], consiste num rearranjo molecular espacial, induzido por luz ultravioleta (UV) ou visível linearmente polarizada [11, 12, 16], que é responsável pela birrefringência [17] – conceito introduzido na seção 2.3.

Em 1972, Paik & Morawetz [18] demonstraram que o processo de isomerização de diversos azobenzenos, ligados na cadeia polimérica principal ou como uma ramificação desta, podem ser estudados no estado sólido. Até então o processo de fotoisomerização era investigado em meio aquoso, o que de certa forma limitava a aplicação destes materiais. Ulteriormente a este trabalho pioneiro, investigadores, como por exemplo Eisenbach e Sung, focaram-se no estudo da cinética da isomerização de compostos azo aromáticos incorporados em matrizes poliméricas no estado sólido [8]. No entanto, apenas em 1995, foi proposto por Sekkat *et al* [10] um modelo que explica a fotoisomerização. A fotoisomerização do grupo azo pode ocorrer: da forma *trans* para *cis* (*trans*→*cis*), por absorção de luz; ou da forma *cis* para *trans* (*cis*→*trans*), por absorção de luz, pela ação de calor, ou com o decorrer do tempo. O ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans* encontra-se esquematizado na Figura 2.2.



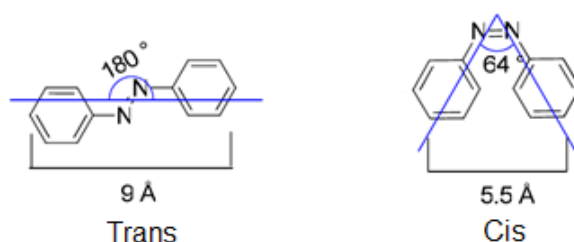
**Figura 2.2.** Conformações geométricas de um azobenzeno (a) *trans* e (b) *cis*, bem como do seu processo isomerização *trans*→*cis*, por absorção de luz (hν), e *cis*→*trans*, por ação da luz (hν'), do calor (Δ) ou do tempo (τ). P<sub>trans</sub> e P<sub>cis</sub> representam os momentos de dipolo associados à forma *trans* e *cis*, respetivamente, h a constante de Planck, ν a frequência da luz absorvida e N=N corresponde à ligação covalente do grupo azo. A transformação *cis*→*trans* ocorre também por relaxação no tempo. R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> representam grupos doadores e recetores de eletrões. Imagem adaptada da referência [19].

Salienta-se ainda, que na Figura 2.2. a disposição espacial relativa dos isômeros *trans* e *cis* não se encontra representada. Na realidade, a isomerização induz uma alteração do módulo e da direção do dipolo da molécula, representada na Figura 2.3, segundo um ângulo de, aproximadamente,  $50^\circ$  [20].



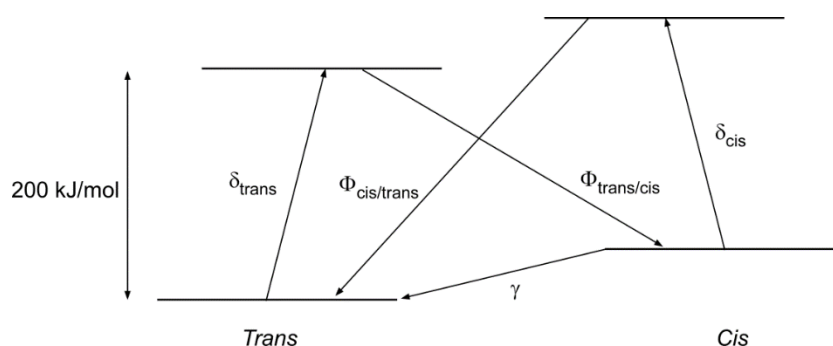
**Figura 2.3.** Alteração da direção e do módulo do momento dipolar da molécula da forma *trans* relativamente à forma *cis*, onde o ângulo  $\alpha$  é, aproximadamente,  $50^\circ$ .

Quando os azobenzenos se encontram ligados ou inseridos numa matriz polimérica, a fotoisomerização ocorre por excitação eletrónica dos anéis azobenzénicos, que sofrem uma torção segundo um ângulo de  $64^\circ$  [21]. A alteração da geometria do isómero *trans* para o isómero *cis*, provoca uma diminuição de  $3,5 \text{ \AA}$  do comprimento da molécula, isto é, de  $9 \text{ \AA}$  para  $5,5 \text{ \AA}$  [13], tal como representado na Figura 2.4. Nesta reação não se verifica a formação de produtos secundários, pelo que a foto reação é dita limpa [22].



**Figura 2.4.** Geometria e dimensões das formas isoméricas *trans* e *cis*. Imagem adaptada da referência [23].

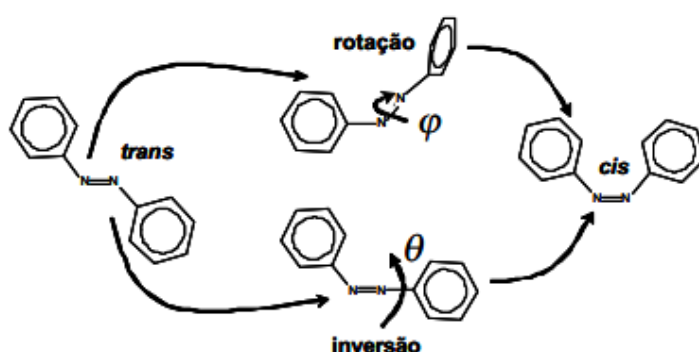
No modelo proposto por Sekkat [10], cada forma isomérica possui dois estados energéticos, tal como ilustrado na Figura 2.5. Quando os isômeros absorvem luz, são criados estados virtuais excitados que elevam os isômeros ao seu estado excitado. A excitação, que corresponde a uma transição de aproximadamente  $200 \text{ kJ/mol}$  [24], é seguida de um decaimento não radiativo para o estado fundamental, no qual as moléculas podem apresentar geometria *trans* ou *cis*, consoante o decaimento ocorrido [25].



**Figura 2.5.** Modelo simplificado dos estados moleculares no processo de isomerização.  $\delta_{trans}$  e  $\delta_{cis}$  representam as seções de absorção dos fótons pelos isômeros *trans* e *cis*.  $\Phi_{trans}$  e  $\Phi_{cis}$  correspondem aos rendimentos quânticos, ou seja, representam as eficiências quânticas dos processos de fotoisomerização *trans*→*cis* e *cis*→*trans* por fóton absorvido.  $\gamma$  é a taxa de isomerização térmica.

O isômero *trans* é termodinamicamente mais estável do que o isômero *cis*, portanto, em condições de temperatura ambiente esta é a configuração usualmente observada, com uma barreira de energia de 50 kJ/mol para a transição *trans*→*cis* [26] e de 16 kJ/mol para a transição *cis*→*trans* [27].

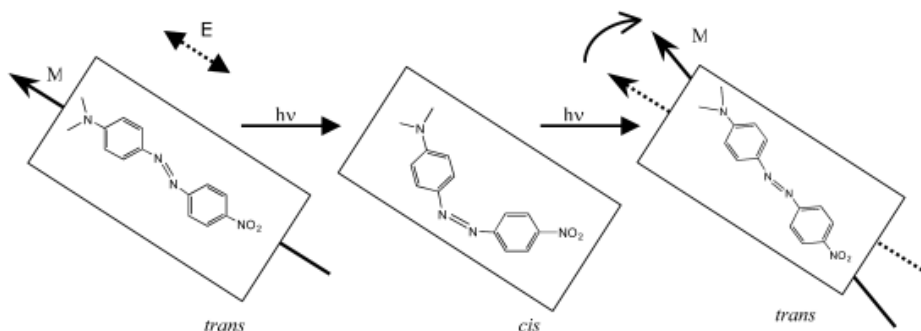
Em 1984, Hermann Rau [28] propôs que um azobenzeno isomeriza por transições rotacionais quando excitado para a banda de maior energia,  $\pi \rightarrow \pi^*$ , e por inversão quando excitado para a banda menos energética,  $n \rightarrow \pi^*$ . Assim, estes dois mecanismos são interdependentes da transição sofrida. No primeiro mecanismo de fotoisomerização a rotação verifica-se em torno do grupo azo (-N=N-), enquanto a inversão sucede em torno de um único átomo de azoto. Ambos os mecanismos de fotoisomerização encontram-se ilustrados na Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Representação dos mecanismos de rotação e inversão do azobenzeno. Figura retirada da referência [29].

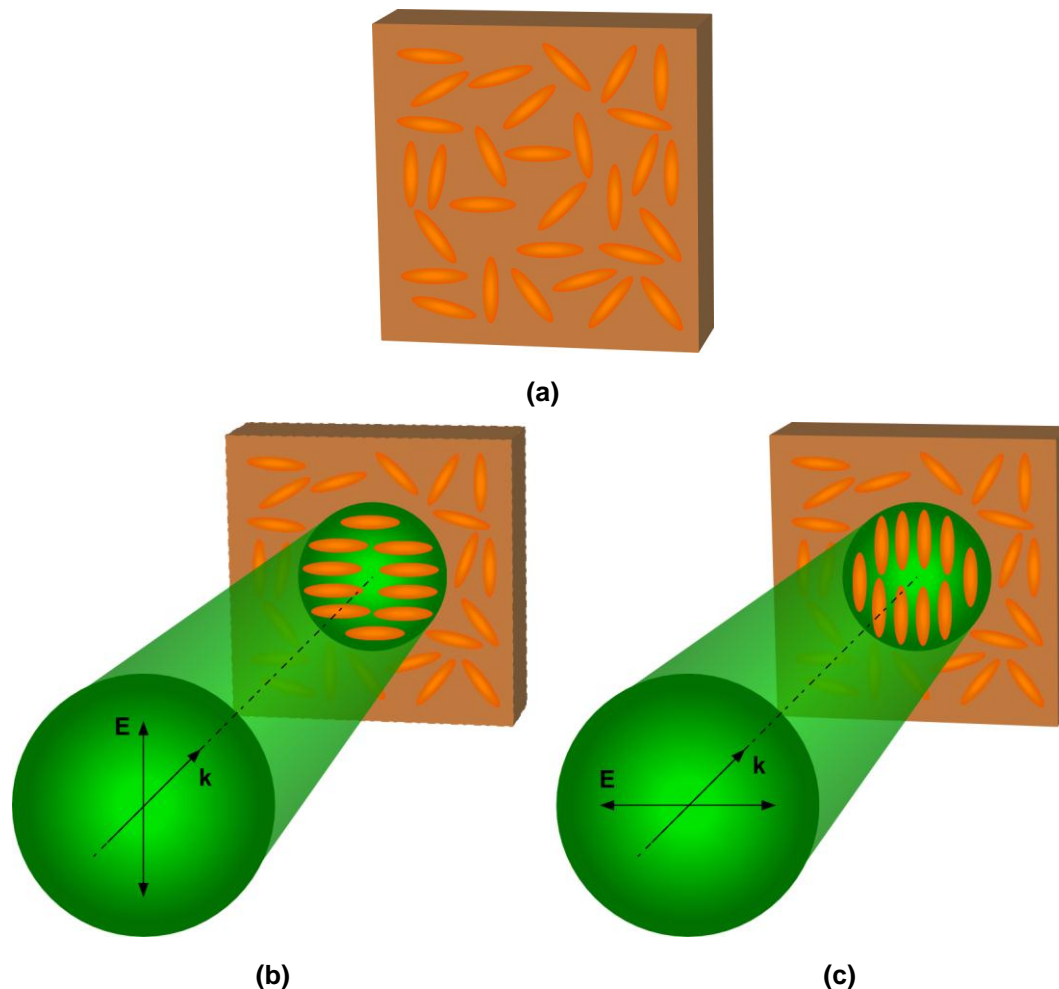
### 2.3. Birrefringência Fotoinduzida

A alteração espacial da geometria dos azobenzenos e, conseqüentemente, a orientação angular dos dipolos, induzida por ciclos de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*, permite uma reorientação dos cromóforos, tal como representado na Figura 2.7. Por conseguinte, é criada birrefringência, que consiste na coexistência de dois índices de refração díspares num meio. A título de curiosidade, o primeiro fenómeno de birrefringência foi observado por Erasmus Bartholinus, em 1669, em calcite. Em 1984, Todorov *et al* [13] descrevem o fenómeno de birrefringência fotoinduzida num azopolímero por luz linearmente polarizada, sendo ele o pioneiro na tentativa de explicação da birrefringência.



**Figura 2.7.** Isomerização de um azobenzeno através da transição *trans*→*cis*→*trans*, onde E representa o campo elétrico, M o eixo ótico do momento dipolar, h a constante de Planck e  $\nu$  a frequência da luz linearmente polarizada. Imagem retirada da referência [19].

Quando os cromóforos alinhados paralelamente ao campo elétrico são irradiados com luz linearmente polarizada, num comprimento de onda próximo da região de ressonância da molécula, os grupos azo alinham-se perpendicularmente à direção da polarização, criando assim birrefringência no meio. O processo de orientação dos cromóforos encontra-se ilustrado na Figura 2.8.



**Figura 2.8.** Esquema da orientação aleatória dos cromóforos na presença de luz não linearmente polarizada, em (a), e da orientação preferencial na presença de luz linearmente polarizada, em (b) e (c).  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{k}$  correspondem ao vetor campo elétrico e ao vetor de onda, respetivamente.

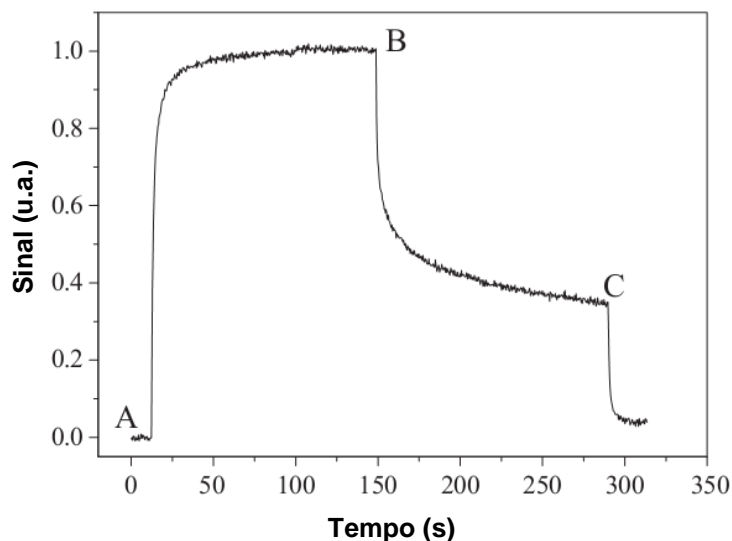
A sequência de ciclos de fotoisomerização termina quando é atingido um estado de equilíbrio correspondente a uma saturação. Por outras palavras, a birrefringência aumenta até um valor estacionário máximo, no qual os cromóforos têm a sua direção de polarização perpendicular à direção do campo elétrico aplicado.

Uma vez que a taxa de fotoisomerização é proporcional ao quadrado do cosseno do ângulo formado entre o dipolo do cromóforo e o campo elétrico da luz incidente, então a absorvância do cromóforo é bastante reduzida e, assim, a taxa de fotoisomerização é praticamente nula. Simultaneamente, e como repercussão desta reorientação molecular, o índice de refração aumenta na direção perpendicular à do campo elétrico aplicado, resultando numa anisotropia ótica na região irradiada. A fração de luz detetada, e que resulta da criação de birrefringência, ou seja, da diferença entre índices de refração, pode ser aproximada a:

$$\frac{I}{I_0} = \left( \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \right)^2 \quad (1)$$

onde  $I$  e  $I_0$  representam a intensidade da luz transmitida e incidente, respectivamente,  $\Delta n$  é a birrefringência,  $d$  é a espessura do filme e  $\lambda$  o comprimento de onda incidente.

A interrupção da fonte de radiação luminosa desorienta parte dos dipolos, continuando outra parte com o mesmo alinhamento da criação da birrefringência. Consequentemente verifica-se uma diminuição do sinal da birrefringência para um valor constante (birrefringência residual). Este processo denomina-se por relaxação e encontra-se representado na Figura 2.9, compreendido entre os pontos B e C.



**Figura 2.9.** Sinal característico da criação e relaxação de birrefringência em função do tempo. A - Momento de incidência do laser de escrita no meio. B - Momento em que se desliga o laser de escrita. C - Extinção da birrefringência. 1- Criação de birrefringência fotoinduzida. 2- Relaxação da birrefringência até atingir um valor constante correspondente a uma orientação molecular residual. 3- Reorientação molecular do filme. Imagem adaptada da referência [30].

### 2.3.1. Modelos Teóricos para a Criação e Relaxação da Birrefringência

Existem diversos modelos empíricos que quantificam o sinal transmitido resultante da birrefringência, nomeadamente o modelo de Debye [31], o modelo de Kohlrausch Williams Watts (KWW) [32], o modelo bi-exponencial [33, 34], o modelo de Dissado-Hill, bem como os modelos de redistribuição angular (modelos de Sekkat, de Dumond e de Pederson) e o modelo de Hore [20]. Recentemente, Dall'Agnoll [20, 35] propôs um modelo que explica a dinâmica da birrefringência tendo em conta o volume livre em azopolímeros.

Embora estes modelos quantifiquem a dinâmica de criação e de relaxação da birrefringência, não explicam totalmente a fotoisomerização. Complementam-se, portanto, na medida em que a explicação apenas é fornecida para temperaturas acima ou abaixo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .

### 2.3.1.1. Modelo de Debye

O modelo de Debye é um dos modelos mais simples, uma vez que é utilizada uma única exponencial na descrição da criação e relaxação da birrefringência. A relaxação da birrefringência é descrita por,

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

em que,  $I$  e  $I_0$  representam a intensidade do sinal transmitido e o máximo da birrefringência, respectivamente,  $t$  é o tempo de medição e  $\tau$  é o tempo característico.

Este modelo foi deduzido por Debye com base na rotação de um dipolo elétrico de formato esférico num meio viscoso. Assim, o ajuste deste modelo apenas garante fiabilidade no início da criação de birrefringência, já que a componente térmica se sobrepõe à fotoindução na transição *cis*→*trans*. Para um maior tempo de exposição à radiação, o efeito térmico é “mascarado” pela prevalência da fotoindução, havendo a necessidade da introdução de uma segunda exponencial no modelo.

### 2.3.1.2. Modelo de Kohlrausch Williams Watts (KWW)

O modelo de Kohlrausch Williams Watts (KWW), ou modelo de exponencial estendida, é também um modelo empírico baseado numa função exponencial na qual não há previsão da distribuição de tempos. A função é expressa por:

$$A = A_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (3)$$

onde  $A$  é o sinal da birrefringência,  $A_0$  é a amplitude máxima da birrefringência,  $t$  é o tempo de medição e  $\tau$  e  $\beta$  são parâmetros ajustáveis.

### 2.3.1.3. Modelo Biexponencial

O modelo biexponencial é um dos modelos mais utilizados na descrição da indução e da relaxação da birrefringência ao longo do tempo, utilizando duas componentes exponenciais. Uma das componentes corresponde a uma dinâmica rápida,  $I_1$ , e a outra a uma dinâmica lenta,  $I_2$ . Na criação da birrefringência, a componente rápida corresponde ao ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*, enquanto a componente lenta corresponde a uma reorientação molecular dificultada pela insuficiência de volume livre:

$$I(t) = I_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + I_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) + I_3, \quad I_1 + I_2 + I_3 = 1 \quad (4)$$

onde  $\tau_1$  e  $\tau_2$  correspondem aos tempos característicos,  $I_1$  e  $I_2$  são as magnitudes de cada exponencial e  $I_3$  representa a birrefringência residual para o qual o processo de relaxação tendem.

#### **2.3.1.4. Modelos de Redistribuição Angular**

Os modelos de Sekkat, Dumond e Pedersen, têm em conta proporcionalidade da probabilidade de fotoisomerização com  $\cos^2\theta_i$ , sendo  $\theta_i$  o ângulo formado entre a direção de polarização da luz e o dipolo da molécula  $i$ .

Estes modelos têm como principais desvantagens a introdução de mais parâmetros ajustáveis do que os modelos anteriores, bem como o facto de mesmo assim não reproduzirem fielmente nem tão corretamente os dados como alguns modelos empíricos.



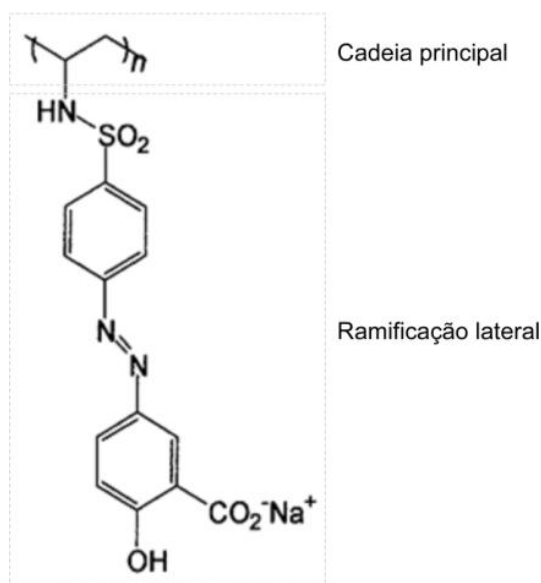
## Capítulo 3. Materiais e Métodos Experimentais

### 3.1. Materiais

#### 3.1.1. PAZO

O azopolímero Poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo) - benzenesulfonamida)-1,2-etanodiil), sal de sódio), denominado por PAZO, consiste numa cadeia polimérica carbónica com ramificação lateral, que corresponde à ligação dos grupos cromóforos à cadeia principal. Na Figura 3.1 encontra-se representada a estrutura molecular do PAZO, onde se destaca a presença do grupo azo ( $N=N$ ), a qual interliga os anéis benzénicos que conferem a cor alaranjada característica deste composto. O grupo iónico,  $COO^-$ , e respetivos contraíões,  $Na^+$ , ligados aos anéis benzénicos, conferem características de polieletrólito ao azopolímero, ou seja, permite a dissolução do PAZO em meios aquosos já que o grupo iónico sofre uma dissociação.

Este polieletrólito foi adquirido à *Sigma-Aldrich* que o classifica como sendo um composto tóxico e irritante, logo o seu manuseamento requer o seguimento de medidas de segurança, tais como o uso de bata, luvas e óculos de proteção. A ficha de segurança do PAZO encontra-se no Anexo A. a).

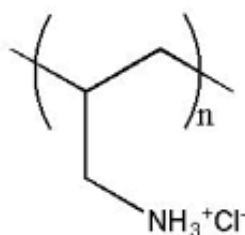


**Figura 3.1.** Esquema da estrutura molecular do PAZO. Figura adaptada da referência [20].

Sendo o PAZO um azopolímero, enquadra-se comportamentalmente no grupo dos cromóforos que são suscetíveis de absorverem radiação com um comprimento de onda na região do visível. Na realidade os azobenzenos, em geral, absorvem na região do visível, apresentando duas bandas de absorção: uma mais energética e mais intensa, correspondente a uma transição  $\pi-\pi^*$  do grupo azo situada na região de comprimentos de onda de 400 a 500 nm [26]; e uma menos energética e de menor intensidade, relacionada com a transição  $n-\pi^*$  do grupo azo situada na região de 570 a 620 nm [26]. Note-se que, na região do ultravioleta, o PAZO apresenta três bandas de absorção adicionais a 186, 224 e 270 nm [5].

### 3.1.2. PAH

O poli(hidrocloreto de alilamina) (PAH) é um polieletrólito catiónico cuja cadeia é constituída por monómeros que possuem um grupo iónico  $\text{NH}_3^+$  ligado a um contraíão  $\text{Cl}^-$ , tal como representado na Figura 3.2. Também este composto é classificado como tóxico e irritante pela *Sigma-Aldrich*, o que implica que o seu manuseamento requer o seguimento de medidas de segurança, tais como o uso de bata, luvas e óculos de proteção. A ficha de segurança do PAH encontra-se no Anexo A. b).



**Figura 3.2.** Representação esquemática da estrutura molecular do polieletrólito poli(hidrocloreto de alilamina) (PAH). Figura retirada da referência [36].

O PAH possui uma maior frequência de ressonância comparativamente ao PAZO, ou seja, a energia absorvida é maior. A banda de absorção do PAH situa-se na região dos ultravioletas, por volta dos 220 nm [36], sendo, portanto, apenas detetada por espectroscopia de ultravioleta de alto vácuo. Note-se que este último ponto se traduz na grande razão da utilização deste polieletrólito. Além do fato de possuir carga positiva, o que torna passível o processo de montagem de bicamadas através da interação iónica com a carga negativa do PAZO, o PAH absorve numa região completamente distinta do PAZO, revertendo-se numa facilidade de caracterização do PAZO, por não existirem picos de absorção comuns na região do visível (VIS).

## 3.2. Técnicas de Preparação de Filmes Finos

### 3.2.1. Filmes Automontados para Fotónica

Os filmes finos orgânicos, tal como mencionado ao longo desta dissertação, têm vindo a ganhar destaque em diversas áreas, nomeadamente, na fotónica e nos sensores. Atualmente, a fotoisomerização é estudada em filmes poliméricos obtidos através de derramamento de solução (*casting*), *Langmuir-Blodgett* (LB) ou *Langmuir-Schaefer* (LS), *spin coating* ou camada por camada ou LBL (do inglês, *layer-by-layer*), por exemplo. Destas técnicas indicadas, apenas se procede à descrição da técnica LBL por ser a implementada neste trabalho.

A necessidade da criação de filmes com diversas bicamadas (filmes automontados) surgiu com a dificuldade de atingir determinadas espessuras desejadas com uma única camada de material adsorvido [37]. Em 1992, Decher & Schmitt [38] desenvolveram o método LBL, o qual se baseia nas atrações eletrostáticas entre cargas opostas, ou seja, através da adsorção alternada entre polieletrólitos aniónicos e catiónicos num substrato. Concretamente, uma interface sólida hidrofílica (substrato, ou suporte, carregado eletricamente) é imersa numa solução polimérica positiva, durante um determinado período de tempo, e, seguidamente, é

mergulhada numa solução de lavagem, com um pH semelhante, para que o excesso de material não adsorvido seja removido. Esta etapa constitui a formação de uma monocamada. A repetição da primeira etapa, com a alteração da solução polimérica positiva para uma solução polimérica de carga negativa, consiste no processo de formação de uma bicamada. Note-se que, a formação de diversas camadas é obtida com a repetição cíclica deste processo.

As vantagens inerentes a este processo de produção de filmes finos prendem-se com a possibilidade de formação de heteroestruturas, com diferentes materiais, funcionalizados de forma específica, bem como ao facto de o processo de adsorção ser independente da topologia e dimensões do substrato. No entanto, durante a adsorção das primeiras camadas pode verificar-se o aparecimento de locais de maior afinidade, que resultam da presença de moléculas adsorvidas e, conseqüentemente, do aumento da força eletrostática. Assim, as moléculas da solução de carga oposta adsorvem preferencialmente nesses locais pontuais, originando um crescimento não uniforme do filme. Por consequência, podem existir variações da espessura e da rugosidade do filme superiores ao diâmetro molecular.

De uma forma geral, o processo de adsorção nos filmes LBL traduz-se num crescimento linear com o número de bicamadas, ou seja, a quantidade de material adsorvida em cada ciclo de adsorção é aproximadamente constante. Tal pode ser verificado com recurso a medições de espessura, recorrendo a elipsometria ou microscopia de forças atómicas, por exemplo. Contudo, considerando apenas as primeiras bicamadas crescidas, constata-se uma não linearidade da quantidade de material adsorvido, ou seja, as características morfológicas dos substratos evidenciam-se cruciais para as primeiras adsorções. Este desvio da linearidade é explicado por diferentes tipos de interações, mais ou menos atrativas, entre o substrato e os polieletrólitos, assim como pelo tempo de adsorção utilizado. A documentação deste efeito é realizada para diversos materiais, remetendo para Raposo e Oliveira Jr. [39] e Ferreira *et al* [40]. Acrescenta-se que a espessura e a rugosidade do filme produzido podem ser controladas por alteração da concentração e do pH da solução, respetivamente.

O tempo de adsorção é também um parâmetro regulador da espessura do filme a produzir, bem como de controlo da quantidade de material adsorvido. Justifica-se, portanto, a grande necessidade de determinar o tempo de imersão do substrato para que este fique totalmente coberto pelo respetivo polieletrólito. No entanto, o estudo efetuado por Raposo [41], em poli(o-metoxianilina) (POMA), permitiu concluir que a não total adsorção de uma camada e, conseqüentemente, a não utilização de um tempo ótimo de adsorção, não afeta o crescimento linear dos filmes. De facto, a adsorção processa-se segundo dois processos distintos: o processo de nucleação, que se caracteriza por ser um processo rápido (nos primeiros segundos da imersão) e corresponde à criação de pequenos núcleos na superfície; e o processo de adsorção, que por ser mais lento é explicado como sendo uma difusão superficial dos núcleos de material formados no processo anterior. Acrescenta-se que Ferreira [36] observou o mesmo comportamento na cinética de adsorção do PAZO – verificando que a etapa de nucleação apresenta uma duração de 10 s e a de difusão 1000 s –, e que a utilização de solução tampão de PAZO aumenta a sua quantidade adsorvida comparativamente aquando da utilização de uma

solução aquosa. Tal acontece devido à adsorção de contraíões, que provoca a diminuição do número de grupos iónicos disponíveis para a adsorção seguinte.

Um outro processo que influencia a adsorção dos polieletrólitos constituintes dos filmes finos automontados, e que ainda não se encontra profundamente estudado e entendido, é o efeito da secagem induzida entre cada monocamada adsorvida. Usualmente, o processo de fabricação dos filmes automontados decorre mantendo-se o filme húmido durante todo o processo. No entanto, Decher *et al*, em 1994, verificou que a secagem com um pequeno fluxo de azoto, efetuada em intervalos de tempo regulares, altera a estrutura do filme [42]. Ulteriormente, foi verificado que a ausência da secagem influencia tanto a deposição das primeiras bicamadas, nas quais a espessura do filme não cresce linearmente, como as características morfológicas do filme, como por exemplo a rugosidade, que se apresenta mais elevada comparativamente a filmes secos com um fluxo de azoto [43]. Lourenço *et al* [44] verificou, em filmes de PAH/PSS, que a ausência de secagem diminui a concentração de contraíões nos polieletrólitos cerca de uma ordem de grandeza, comparativamente com os filmes sujeitos a secagem entre cada camada adsorvida. Durante o processo de secagem em condições atmosféricas normais, formam-se nanocristais de NaCl que posteriormente são dissolvidos na solução da adsorção seguinte. Este estudo permite uma aprendizagem acerca da carga elétrica efetiva dos polieletrólitos, porque estes podem encontrar-se mais ou menos carregados dependendo da concentração de contraíões.

### **3.2.2. Filmes Automontados de (PAH/PAZO)<sub>n</sub>**

A região de transmissão do vidro encontra-se compreendida entre 300 e 1000 nm, aproximadamente. Tendo em conta o estudo realizado por Ferreira [36], que relaciona a absorvância máxima e o número de bicamadas de filmes automontados de PAH/PAZO, pode concluir-se que para filmes com um número de bicamadas superior a quatro, a absorvância do vidro representa menos de 1% da absorvância máxima do filme. Por conseguinte, sendo o valor máximo de absorvância do vidro desprezável, a preparação de filmes automontados de (PAH/PAZO)<sub>n</sub> foi efetuada em substratos de vidro ótico BK7\*.

Antecedendo ao processo de construção de um filme fino com multicamadas, os substratos sólidos de vidro ótico BK7, foram submetidos a um processo de hidrofilição, que consiste na imersão dos mesmos, durante 30 minutos, em solução “piranha”. Esta solução é obtida pela reação química exotérmica entre ácido sulfúrico e peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) numa proporção de 7:3. A riqueza desta solução em grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>), torna a superfície dos substratos negativa, ou seja, aumenta a afinidade eletrónica da superfície do substrato como o polieletrólito catiónico e, conseqüentemente, facilitando a sua adsorção do polieletrólito de carga contrária. O intuito deste procedimento inicial reside também na necessidade de remoção de materiais contaminantes, como por exemplo, material orgânico

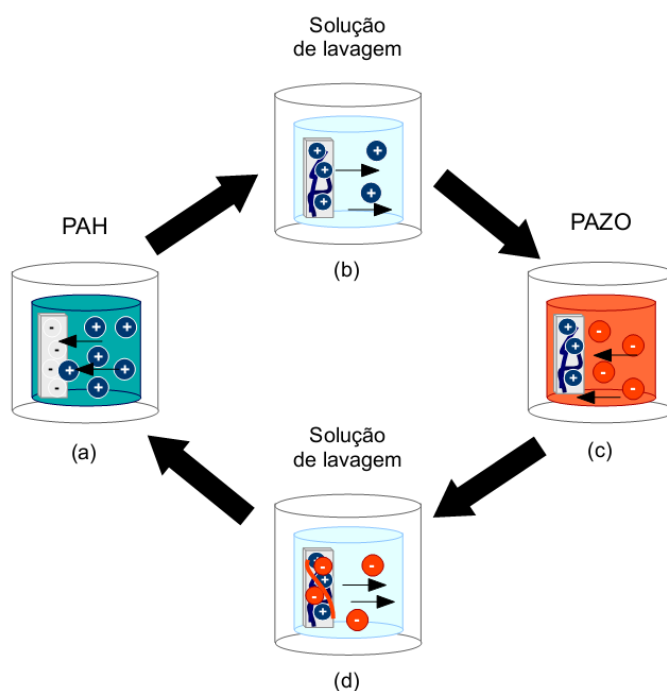
---

\* BK7 refere-se ao vidro ótico de borosilicato (óxido de boro e sílica), que apresenta um índice de refração relativamente baixo (≈1,52), uma baixa dispersão e um baixo índice de expansão térmica.

resultante do manuseamento inadequado dos substratos, combinado com o aumento da eficiência das primeiras adsorções.

Ambas as soluções, de PAZO e PAH, foram preparadas de forma que a sua concentração fosse de  $10^{-2}$  M. Atente-se que as massas molares do PAZO e do PAH são de  $369,327 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $93,554 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respetivamente. Assim, para 100 mL de solução aquosa foram adicionados 0,369 g de PAZO e 0,094 g de PAH, respetivamente, a 100 mL de água ultra pura *Milli-Q* da *Millipore* ( $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$ ). O pH do PAH foi mantido a 5, onde o polieletrólito se encontra quase totalmente carregado, enquanto o pH do PAZO foi mantido a 6.

Os filmes automontados LBL de  $(\text{PAH/PAZO})_n$ , foram preparados imergindo alternadamente o substrato, primeiro numa solução de PAH (polieletrólito catiónico) e depois numa solução de PAZO (polieletrólito aniónico). Entre adsorções dos diferentes polieletrólitos, o substrato, já com material adsorvido, foi lavado numa solução de lavagem constituída por água *Milli-Q*, de forma a retirar o excesso de moléculas não adsorvidas. A imersão em cada uma das soluções aquosas teve uma duração de 3 min. Este tempo, denominado por tempo de adsorção, foi definido de forma a garantir a completa adsorção de uma monocamada [40]. O estudo da cinética de adsorção de PAZO para diferentes concentrações foi efetuado por Ferreira *et al* [40]. Verificou-se a existência de uma região na qual a quantidade adsorvida de PAZO é constante, para um tempo de adsorção compreendido entre 10 s e 1000 s. O tempo de adsorção de 3 min foi escolhido por ser um valor intermédio no patamar de estagnação. O procedimento de adsorções alternadas foi repetido  $n$  vezes para produzir filmes automontados  $(\text{PAH/PAZO})_n$ . Na Figura 3.3 apresenta-se o esquema de preparação dos filmes automontados.



**Figura 3.3.** Esquema ilustrativo do método de construção de filmes finos automontados através da técnica LBL. (a) Adsorção de uma camada de PAH no substrato hidrofílicado, durante 3 min. (b) Lavagem do substrato com uma camada de PAH na solução de lavagem. (c) Adsorção de uma camada de PAZO na camada de PAH, durante 3 min. (d) Lavagem da bicamada de PAH/PAZO na solução de lavagem.

### 3.2.3. Filmes de PAZO por Derramamento

A técnica de derramamento de solução consistiu em derramar a solução aquosa de PAZO na superfície de um substrato de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) e, posteriormente, colocar dentro de um exsicador com sílica gel. A sílica gel é um material que retém o vapor de água da atmosfera por adsorção física, ou seja, as moléculas do vapor de água aderem à superfície da sílica-gel. A utilização deste material permite uma secagem dos filmes de PAZO mais rápida quando comparada com uma secagem à atmosfera.

## 3.3. Técnicas de Caracterização

### 3.3.1. Espectroscopias

De uma forma geral, todas as técnicas óticas de espectroscopia são baseadas na interação entre a radiação eletromagnética e matéria, independentemente da radiação utilizada: radiação de infravermelhos para uma espectroscopia de infravermelhos; radiação ultravioleta próximo e visível para uma espectroscopia de UV-VIS; ou radiação ultravioleta de vácuo para uma espectroscopia de ultravioletas de alto vácuo (VUV). No entanto, o tipo de interação observada entre a radiação e a matéria depende fortemente da primeira, uma vez que pode originar diferentes transições nos átomos ou nas moléculas da amostra, tais como transições eletrônicas, vibracionais, rotacionais ou vibrônicas.

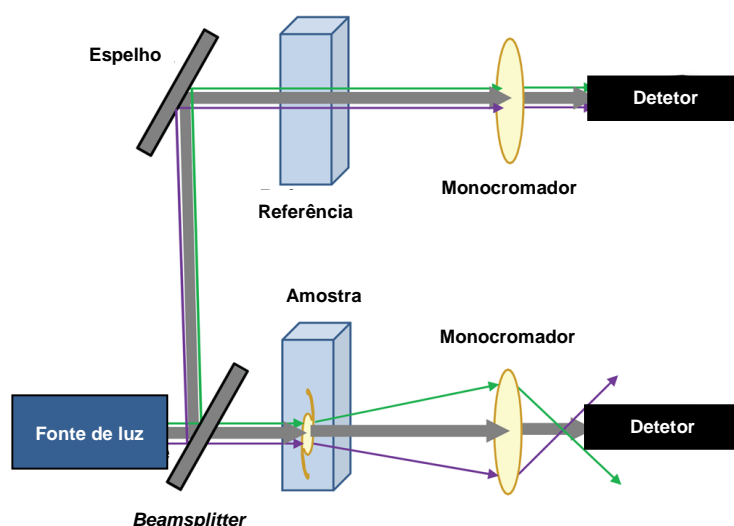
#### 3.3.1.1. Espectroscopia de UV-VIS

A espectralfotometria de ultravioleta-visível (UV-VIS) é uma das técnicas de caracterização de materiais não destrutivas mais utilizadas, que abrange uma gama de comprimentos de onda compreendidos entre 200 e 900 nm [45]. Salienta-se que a escolha desta técnica de análise prende-se com o facto da região de absorção da molécula de PAZO encontrar-se na zona do UV-VIS, possibilitando a quantificação de material adsorvido, uma vez que existe energia suficiente para promover as transições moleculares  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ . Gráficamente, esta técnica de caracterização possibilita a obtenção das bandas de absorvância (ou de transmitância) em função do comprimento de onda. Os picos observados encontram-se centrados no comprimento de onda correspondente à energia que proporciona a ocorrência da transição eletrônica. A sua intensidade depende tanto da energia das orbitais moleculares, bem como da eficiência quântica das transições. É também possível identificarem-se desvios no comprimento de onda dos picos observados para comprimentos de onda maiores ou menores (efeito batocrômico e hipsocrômico, respetivamente).

Os dados da absorvância dos filmes de PAH/PAZO foram obtidos num espectrofotómetro de duplo feixe *Shimadzu UV – 2101 PC*, entre 300 e 900 nm. Note-se que neste intervalo de comprimentos de onda enquadra-se também a região do infravermelho próximo (NIR, do inglês, *near infrared*).

Os espectrofotômetros UV-VIS possuem como fonte de radiação eletromagnética duas lâmpadas: uma de deutério, que cobre a região do ultravioleta no intervalo de comprimentos de onda entre 160 e 375 nm [46]; e outra de tungstênio ou tungstênio-halogênio, que compreende a região do visível e do infravermelho próximo, de 350 a 2500 nm [47]. A análise na região do ultravioleta obstrói-se a lâmpada de tungstênio-halogênio e na região do visível a lâmpada de deutério. Atente-se que as lâmpadas de xénon possuem a mesma região de espectro útil que as lâmpadas de tungstênio-halogênio. No entanto, estas últimas são mais viáveis relativamente às de xénon porque não possuem tanto ruído causado pela concentração de gás.

Fundamentalmente, um espectrofotômetro de duplo feixe é constituído por uma fonte de radiação, um monocromador, um sistema ótico composto por espelhos, um fotodetector e um conversor analógico-digital. O esquema parcial do sistema ótico que compõe o espectrofotômetro encontra-se representado na Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Possível esquema do sistema ótico do espectrofotômetro UV-VIS. Imagem adaptada da referência [48].

Para que todos os comprimentos de onda sejam varridos, é colocado à saída da fonte de radiação um monocromador que, idealmente, restringe todos os comprimentos de onda à exceção de um, de forma que a radiação incidente tanto na amostra como no substrato de referência seja monocromática. O feixe é direcionado para o *beamsplitter*, CH, sendo este último um componente ótico que decompõe o feixe incidente em dois, refletindo 50% do feixe incidente e transmitindo o restante. O feixe refletido incidirá no substrato de referência e o feixe transmitido atingirá a amostra a analisar. Através de um conjunto de reflexões por intermédio de um grupo de espelhos, ambos os feixes incidem no detetor. A seleção do detetor utilizado dependerá da região do espectro que é varrida, e é selecionado de forma automatizada. Na região do ultravioleta e do visível é utilizado um fotomultiplicador e na região do infravermelho próximo é utilizado um detetor de sulfeto de chumbo (PbS). Posteriormente, o sinal é convertido de analógico para digital e, por meio de uma placa de aquisição de dados e *software* adequado, são efetuados cálculos de absorvância,  $A$ , transmitância,  $T$ , e refletância,  $R$ . Note-se que a

transmitância consiste na razão entre a intensidade de luz transmitida através da amostra,  $I_t$ , e da intensidade de luz incidente na mesma,  $I_0$ .

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (5)$$

Por outro lado, a lei de Beer-Lambert permite relacionar a transmitância com a absorvância, sendo a última expressa pela equação (6).

$$A = -\log_{10} \frac{I_t}{I_0} = -\log_{10} T \quad (6)$$

Com a espectroscopia de UV-VIS, caso o material em estudo se trate de um sólido, é possível estudar o comportamento do coeficiente de absorção do material com a variação do comprimento de onda da radiação incidente.

### 3.3.1.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é uma das variadas técnicas óticas de espectroscopia existentes, cujo funcionamento assenta na medição da radiação infravermelha absorvida pelos constituintes das amostras. A radiação infravermelha, compreendida entre 14000 e 4  $\text{cm}^{-1}$  †, possui energia suficiente para provocar excitações de natureza vibracional, e pode ser classificada de acordo com a sua energia: infravermelhos próximos, de 14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; infravermelhos médios, de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ; e infravermelhos longínquos, de 400 a 4  $\text{cm}^{-1}$  [49].

No caso em que a radiação possui uma frequência correspondente à frequência fundamental de vibração de uma determinada molécula, ou ligação covalente, esta absorve a radiação infravermelha, transformando-a em energia de vibração. Por outras palavras, o campo elétrico da radiação interage com o momento dipolar elétrico da molécula, alterando a sua distribuição eletrónica em torno das ligações. Graficamente, este fenómeno traduz-se em picos de absorvância (ou transmitância) centrados em valores de comprimento de onda correspondentes à energia da transição ocorrida. Note-se que os espetros de transmitância (T) e absorvância (A) são complementares, sendo os últimos obtidos dos primeiros através da seguinte relação:

$$A = -\log_{10} T \quad (7)$$

Salienta-se, ainda, que os picos de absorvância não correspondem a linhas discretas e bem definidas, mas sim a bandas com uma largura a meia altura. O alargamento da linha deve-se: ao facto das transições moleculares vibracionais serem acompanhadas por um número de transições rotacionais; e ao facto de existirem diferentes ligações moleculares com uma energia de vibração muito idêntica.

---

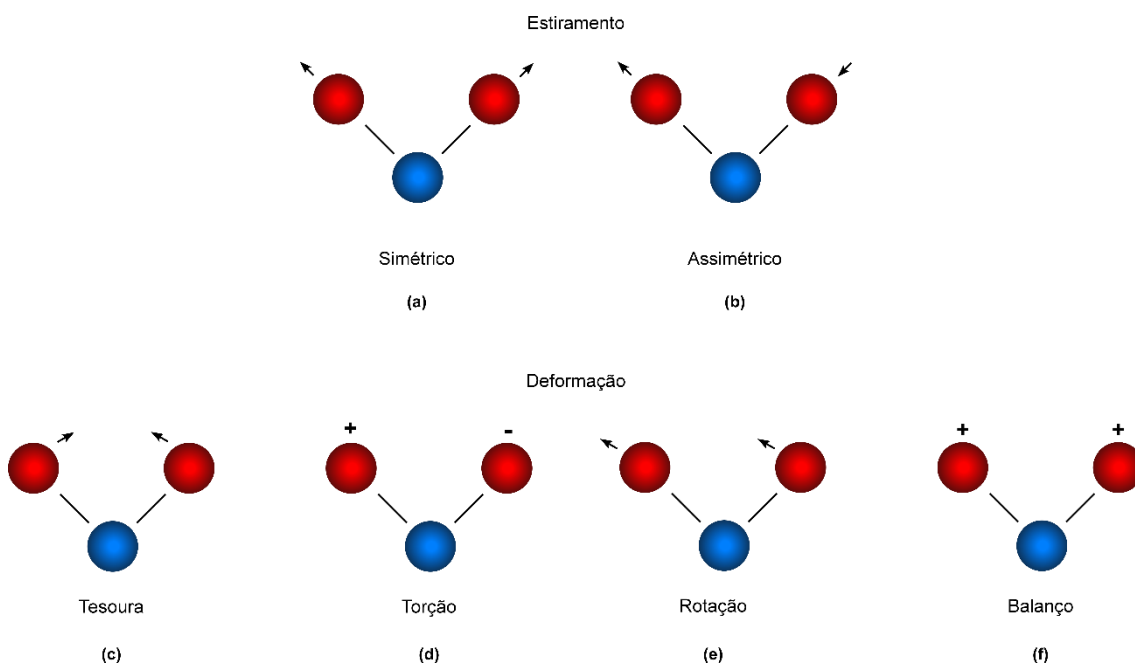
† A unidade de energia em espectroscopia de infravermelho é o  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao número de comprimentos de onda por unidade de comprimento,  $\bar{\nu}$ , ou seja, utiliza-se o número de onda como conotação à energia da transição ocorrida no átomo ou molécula.



Este tipo de espectroscopia apresenta-se como sendo uma técnica simples, rápida e não destrutiva, possibilitando a identificação de diferentes componentes. Para cada amostra o espectro obtido é único, evidenciando tanto a presença de diferentes moléculas, como determinados grupos funcionais, e respetivos modos de vibração.

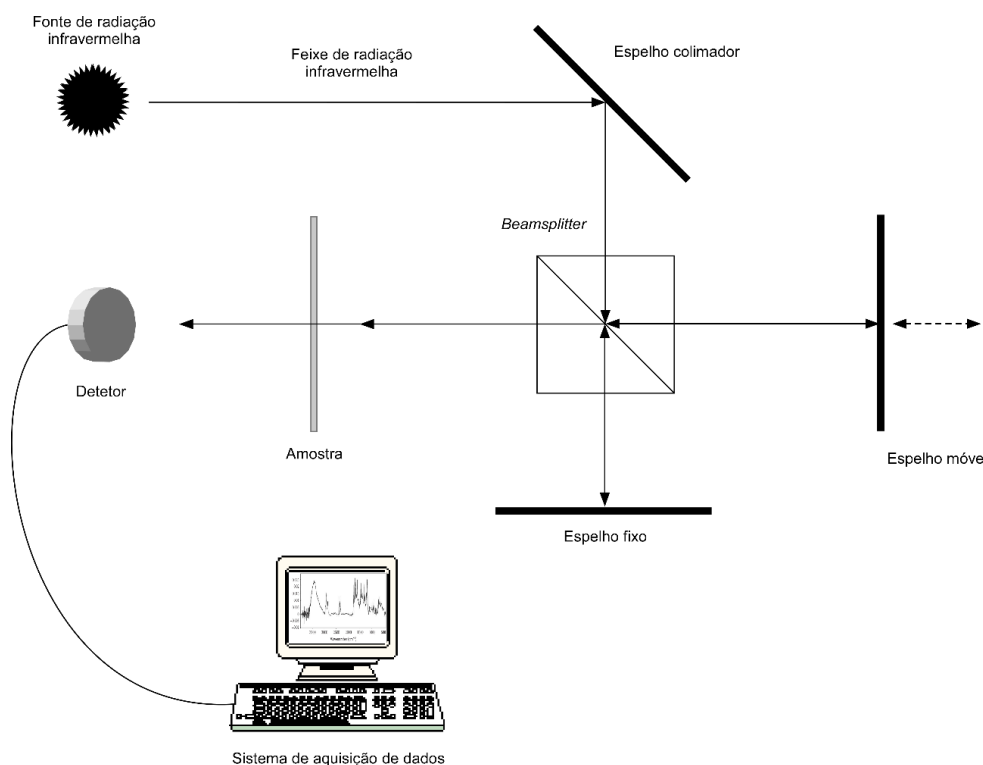
Existem dois tipos de vibração molecular [50]:

- 1) **Estiramento ou *Stretching***: Movimento rítmico no plano do eixo da ligação, implicando uma alteração na distância interatômica. Este movimento pode ser ainda classificado como estiramento simétrico ou assimétrico, tal como representado na Figura 3.5 (a) e (b), respetivamente;
- 2) **Deformação ou *Bending***: Alteração do ângulo entre ligações com um átomo em comum; ou, movimento de um conjunto de átomos relativo à restante molécula, sem movimento relativo entre os átomos constituintes desse mesmo grupo. Por sua vez, a vibração por deformação pode ser classificada como: assimétrica no plano, ou tesoura; assimétrica fora do plano, ou torção; simétrica no plano, ou rotação; e simétrica fora do plano, ou balanço. Estes modos de vibração encontram-se esquematizados na Figura 3.5 (c), (d), (e) e (f), respetivamente.



**Figura 3.5.** Representação esquemática dos diferentes modos de vibração: por estiramento (a) simétrico e (b) assimétrico; e por deformação (c) tesoura, (d) torção, (e) rotação e (f) balanço.

O funcionamento de um espectrofotómetro de infravermelhos por transformada de *Fourier* (*Fourier Transform Infrared*, FTIR) baseia-se na interferência entre dois feixes, através da conjugação de um interferómetro de Michelson com o princípio de funcionamento da espectroscopia de infravermelhos. Fundamentalmente, um espectrofotómetro FTIR é constituído por uma fonte de radiação infravermelha, um espelho colimador, um interferómetro de Michelson, um detetor e um sistema de aquisição de dados. Por sua vez, o interferómetro de Michelson tem como constituintes dois espelhos – sendo um móvel e outro fixo – e um *beamsplitter*, tal como se encontra representado na Figura 3.6.



**Figura 3.6.** Esquematização de um espectrofotômetro FTIR com um interferômetro de Michelson.

Dependendo da região da radiação infravermelha a analisar, são empregues diferentes tipos fontes de radiação. Se a região a analisar for a região dos infravermelhos próximos são utilizadas lâmpadas de tungsténio-halogénio, enquanto a região dos infravermelhos longínquos requer a utilização de lâmpadas de mercúrio a alta pressão. Na região dos infravermelhos médios, usam-se filamentos de *Nernst*<sup>‡</sup>, aquecidos eletricamente.

A radiação proveniente da fonte, e após colimada no espelho colimador, atinge o *beamsplitter*, sendo 50% desta transmitida e 50% refletida a 90° do eixo de incidência. Os dois feixes resultantes são refletidos no espelho respetivo, incidindo novamente no *beamsplitter*. Sendo um dos espelhos móveis, é induzida uma alteração no percurso ótico de um dos feixes, conduzindo a fenómenos de interferência – destrutivos ou construtivos – aquando a recominação dos feixes no *beamsplitter*. É o feixe resultante da recominação que incide na amostra, obtendo-se como resultado da deteção um interferograma, que consiste num gráfico da intensidade da radiação detetada,  $I$ , em função do desvio ótico,  $\delta$ . Por aplicação duma transformada de *Fourier*, obtém-se como resultado final um espectro em função do número de onda.

<sup>‡</sup> Filamento constituído por óxido de zircónio e ítrio.

### 3.3.2. Microscopias

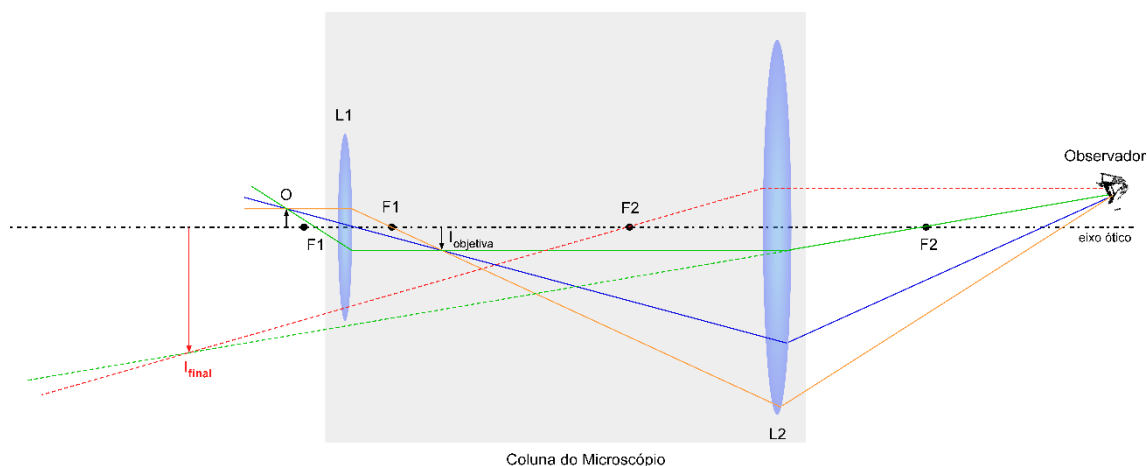
A microscopia, do grego, remete à conjugação de duas palavras, *mikros* (pequeno) e *skopein* (observar). Deste modo, a microscopia traduz-se numa técnica que possibilita a observação de amostras, objetos e detalhes que não são passíveis de serem observados à vista desarmada. De uma forma geral existem três tipos de microscopia: ótica, eletrônica e de varrimento por sonda. Nesta seção focar-se-ão apenas as microscopias ótica e de varrimento por sonda, mais concretamente, as microscopias ótica de transmissão e de força atômica.

#### 3.3.2.1. Microscopia Ótica de Transmissão

O microscópio ótico é um dos instrumentos mais versáteis, sendo utilizado frequentemente nas áreas da biologia e da microeletrônica, bem como na caracterização de filmes finos orgânicos com propriedades óticas não lineares [51]. Mais especificamente, no caso de filmes finos orgânicos, a microscopia ótica possibilita a observação de defeitos e da densidade de material adsorvida no substrato (homogeneidade ou agregação de material).

No microscópio ótico a radiação incidente na amostra a analisar é visível, podendo, no caso do microscópio de transmissão, atravessar a amostra, ou ser refletida na sua superfície, como sucede no microscópio de reflexão. Adicionalmente a estas duas vertentes, salienta-se que o microscópio ótico pode apresentar uma configuração simples, possuindo uma única lente, ou composta, na qual é constituído por sistema de lentes. Nesta secção apenas se procede à descrição do microscópio ótico composto por se tratar do tipo de microscópio utilizado na caracterização dos filmes finos de PAH/PAZO.

Não obstante das diversas variantes de microscópios existentes, um microscópio ótico é fundamentalmente constituído pelos sistemas mecânico, ótico e de iluminação. O sistema ótico é composto por dois conjuntos de lentes, sendo um denominado por objetiva e o segundo por ocular. A objetiva é compreendida por um conjunto de lentes que produz uma imagem real, ampliada e invertida, ou seja, este conjunto de lentes apresenta o efeito semelhante ao de uma lente convexa (ou positiva), cujo objeto se encontre a uma distância entre uma duas vezes a distância ao foco da lente. Por outro lado, a ocular, também formada por lentes convexas, fornece uma imagem virtual, ampliada e não invertida da imagem real fornecida pela objetiva. Estes dois conjuntos de lentes encontram-se dispostos nas extremidades da coluna do microscópio, tal como se pode observar na Figura 3.7, e, combinadas, produzem uma imagem virtual, invertida e ampliada do objeto. A potência de ampliação do microscópio, ou seja, o grau de aumento da imagem relativamente ao objeto, consiste no produto entre as ampliações da objetiva e da ocular. Assim, quanto menor for a distância focal de cada lente, maior a sua potência de ampliação.



**Figura 3.7.** Representação esquemática da formação de imagem num microscópio óptico composto. O – Objeto; L1 – Lente objetiva; F1 – Foco da objetiva; L2 – Lente ocular; F2 – Foco da ocular;  $I_{\text{objetiva}}$  – Imagem real, ampliada e invertida, formada pela objetiva;  $I_{\text{final}}$  – Imagem final (virtual, ampliada e invertida) fornecida pela ocular.

Os microscópios óticos modernos podem fornecer um poder de ampliação até 1000 vezes e uma resolução de  $0,5\ \mu\text{m}$ , ou seja, permite ao ser humano observar dois pontos distanciados de  $0,2\ \mu\text{m}$ , podendo ser diminuída até à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível. Contudo, um olho humano saudável apresenta um poder de resolução de, aproximadamente,  $0,2\ \text{mm}$ , sendo este o principal fator limitante. A conexão dos microscópios a sistemas computadorizados de aquisição de dados, elimina parcialmente a limitação imposta pelo olho humano [52].

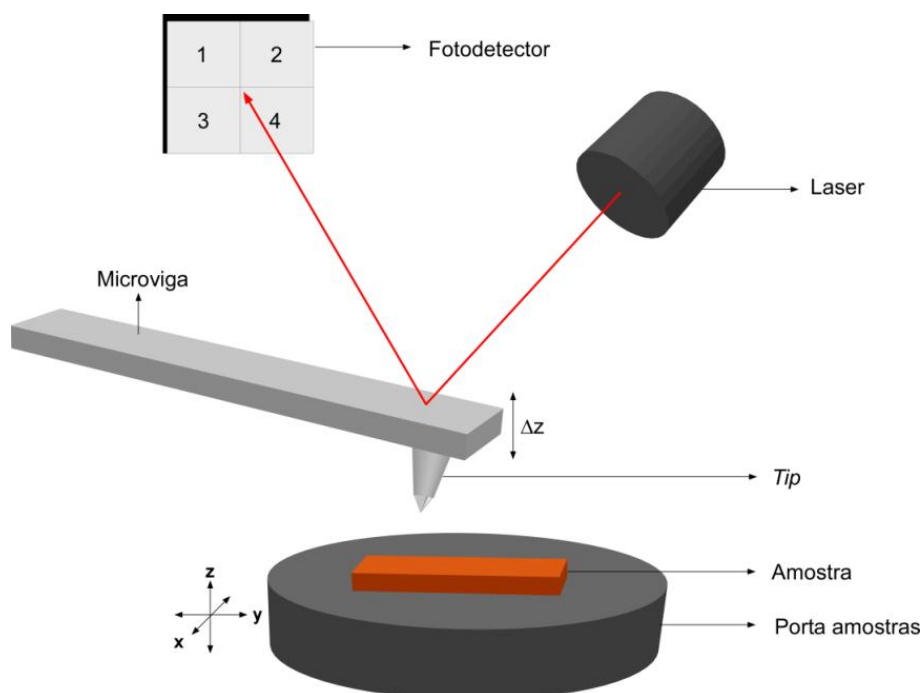
O microscópio utilizado (Nikon Eclipse LV100) é composto por uma ocular com uma ampliação de 10 vezes e um suporte giratório com objetivas de 10, 50 e 100 vezes de ampliação.

### 3.3.2.2. Microscopia de Forças Atômicas

A técnica de microscopia de forças atômicas (AFM, do inglês, *Atomic Force Microscopy*) foi utilizada neste trabalho para a caracterização morfológica dos filmes de  $(\text{PAH/PAZO})_n$  à escala nano, nomeadamente para a caracterização quantitativa e qualitativa da rugosidade.

Esta prática tecnológica foi desenvolvida por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber em 1986 de forma a ultrapassar algumas limitações do microscópio de varrimento por tunelamento (STM, do inglês, *Scanning Tunneling Microscope*), invenção de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, prémio Nobel nesse mesmo ano (1986) [53]. Desde então, o microscópio de forças atômicas tem sido preferencialmente utilizado em oposição aos microscópios eletrónicos de varrimento e de tunelamento (SEM e TEM, respetivamente) ou ao Microscópio Ótico (MO).

Essencialmente, um AFM é constituído por uma sonda conectada a uma microviga, geralmente designada por *cantilever*, que possui dimensões entre  $100\text{\AA}$  e  $200\text{\AA}$ , um laser e um fotodetetor, tal como representado na Figura 3.8.



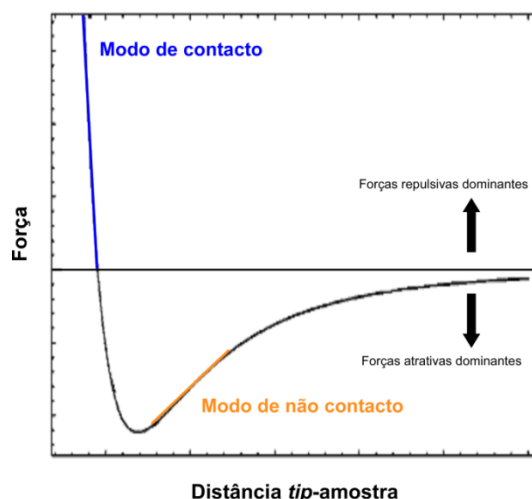
**Figura 3.8.** Esquematização da constituição básica de um microscópio de forças atômicas.  $x$ ,  $y$  e  $z$  representam as coordenadas de translação do porta amostras, que são controladas por um piezoelétrico.  $\Delta z$  corresponde à direção de vibração da microviga.

O AFM fornece um perfil da superfície a analisar à nano escala, por intermédio das forças atômicas sentidas entre esta e a *tip* (ponta de prova) a uma curta distância (0,2 a 10 nm [36]). A resolução desta técnica depende do tamanho da ponta de prova, sendo que, normalmente, o raio desta encontra-se abaixo dos 10 nm.

O mapeamento da superfície da amostra em estudo é realizado através do varrimento em  $x$  e  $y$  da amostra. As deflexões da microviga,  $\Delta z$ , provocadas pelas forças sentidas entre a amostra e a *tip*, são detetadas por um sistema composto pelo laser e pelo fotodetector de quatro quadrantes. O laser incide na superfície refletora da microviga, refletindo o feixe incidente que é detetado pelo fotodetector. A posição em que o feixe atinge este último é traduzida numa medida de posição.

De uma forma global, as forças que predominam neste tipo de microscopia são as forças de Van der Waals. Estas forças são constituídas por três tipos de interações: a interação de Keeson, a interação de Debye e a interação de London. Denota-se ainda a presença da ação das forças eletrostáticas e das forças de tensão superficial, embora não sejam efeitos dominantes comparativamente às forças de Van der Waals.

Existem três modos de operação que se baseiam na intensidade das forças que interagem com o *tip*, bem como na distância *tip*-amostra: o modo de contacto, ou repulsivo; o modo de não-contacto; e o modo de contacto intermitente. A Figura 3.9 ilustra a dependência existente entre a intensidade da força e a distância *tip*-amostra, correlacionando estes parâmetros com os modos de operação.



**Figura 3.9.** Representação da dependência da força sentida entre o *tip* e a amostra em função da distância entre estes. Indicação das regiões de funcionamento dos diferentes modos de operação. Imagem adaptada da referência [54].

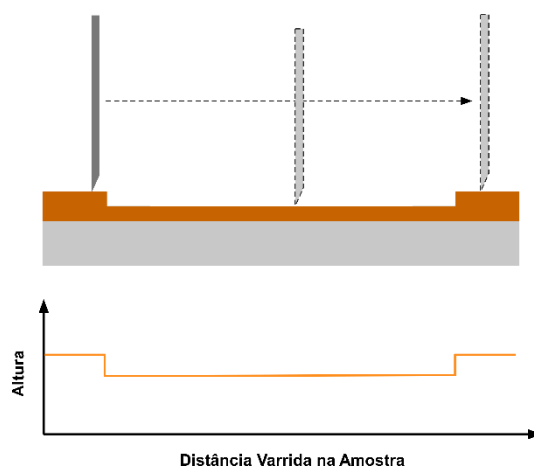
No modo de contacto, ou modo de altura constante, a distância entre o *tip* e a amostra,  $z$ , é mantida constante, ou seja, a variação da força repulsiva é nula. A deflexão da viga encontra-se, assim, diretamente correlacionada com a morfologia da amostra. A microviga utilizada neste tipo de varrimento apresenta uma baixa constante elástica comparativamente com a constante elástica correspondente à coesão dos átomos da superfície da amostra. No modo de não contacto, a microviga vibra muito próximo da sua frequência de ressonância. Ao ser varrida toda a superfície da amostra detetam-se variações na frequência de ressonância que se relacionam com as forças de Van der Waals de longo alcance, permitindo também detetar a topografia da superfície.

### 3.4. Perfilometria

A perfilometria é uma técnica de caracterização destrutiva que permite a obtenção de informação acerca da espessura e rugosidade de uma amostra. Sinteticamente, as medidas de perfilometria são realizadas com recurso a um aparelho denominado perfilómetro. Este último apresenta diversas variáveis de funcionamento, destacando-se os métodos óticos e de contacto. Nesta seção apenas é descrito o último método de funcionamento uma vez que corresponde ao do perfilómetro utilizado.

Um perfilómetro é constituído por um estilete de diamante que se move verticalmente quando em contato com a amostra, reproduzindo a topografia da mesma, durante uma translação horizontal correspondente ao varrimento da amostra. Para que o perfilómetro forneça medidas de espessura, é imperativo danificar a amostra de forma a criar um desnível na superfície da mesma, tal como representado na Figura 3.10.

As medidas de perfilometria foram efetuadas no Centro de Física Molecular (CFM) do Instituto Superior Técnico (IST).



**Figura 3.10.** Representação do método de funcionamento e medição de um perfilômetro de contato.

A grande desvantagem desta técnica reside, essencialmente, no facto da amostra ser danificada e, por vezes, inutilizada. Por outro lado, as medidas de rugosidade são mais exatas e precisas num microscópio de forças atómicas, pelo que a perfilometria é maioritariamente utilizada para determinação de espessuras de amostras e não caracterização morfológica.

### 3.5. Sistema de Criação e Medição de Birrefringência

A montagem experimental implementada no estudo da birrefringência fotoinduzida em filmes automontados de  $(\text{PAH/PAZO})_n$  encontra-se representada na Figura 3.11. De uma forma geral, esta montagem permite a deteção do aumento da intensidade luminosa que atravessa a amostra – que se encontra entre dois polarizadores cruzados –, por intermédio da incidência de luz linearmente polarizada que provoca a criação de birrefringência devido à orientação estável dos grupo azo.

Nesta montagem, os feixes provenientes de dois lasers – o laser de leitura, He-Ne, e o laser de escrita,  $\text{Ar}^+$  – incidem no mesmo ponto do filme, com um ângulo de cruzamento entre si de  $3,5^\circ$ , aproximadamente. Antes de incidir na amostra, o laser de leitura, que apresenta um comprimento de onda central de 632,8 nm, atravessa um *chopper*, que se encontra conectado a um amplificador *lock-in*, e um polarizador, que se encontra polarizado a  $45^\circ$  relativamente ao laser de escrita. Após o polarizador, o feixe de leitura encontra-se polarizado a  $45^\circ$  relativamente à polarização vertical do laser de escrita.

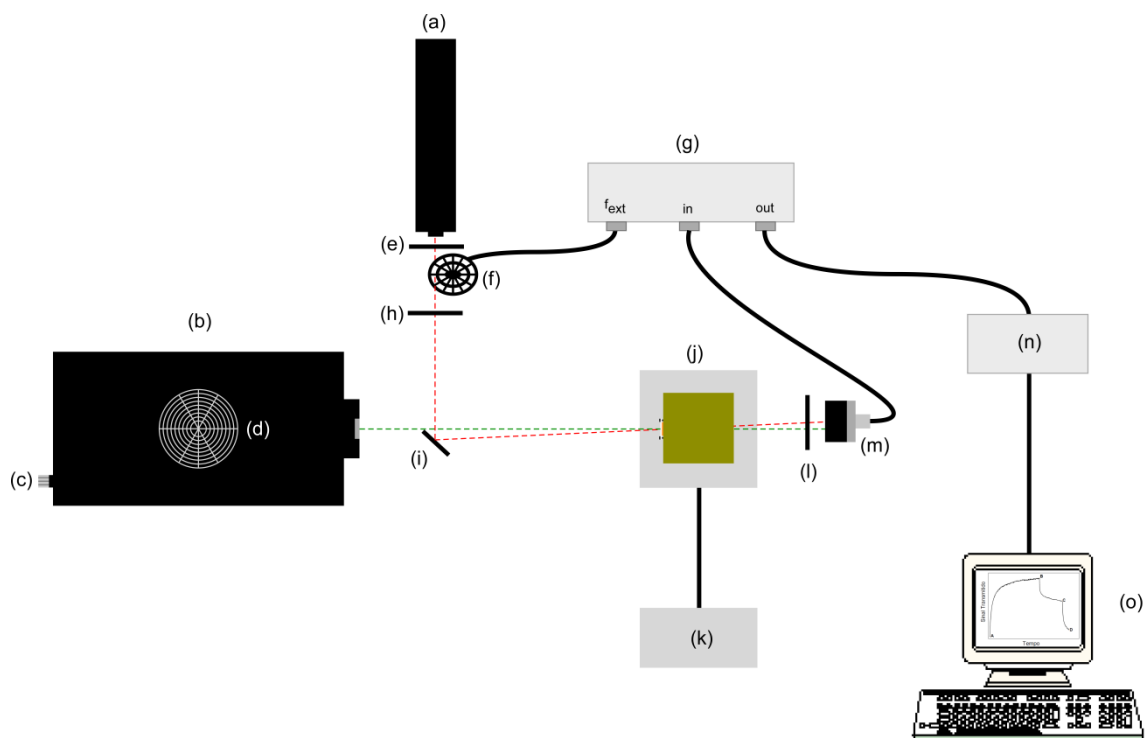
A orientação espacial dos dipolos dos filmes é criada pela incidência do feixe de escrita na amostra, resultando na alteração da polarização do feixe de leitura, ou seja, na criação de birrefringência. Consequentemente, a intensidade do feixe de leitura que atravessa o filme aumenta no tempo, até atingir um patamar de saturação.

Após ambos os feixes serem transmitidos no filme, que é fixo num porta-amostras, o feixe originário do laser de leitura atravessa o analisador, incidindo posteriormente no detetor. No analisador é ajustado um ângulo de polarização de  $90^\circ$  relativamente ao polarizador, de forma que possa ser detetada a birrefringência: se o feixe de leitura não sofrer alteração no seu estado

de polarização, este não é transmitido através do analisador e, conseqüentemente, não é detetado; por outro lado, caso a polarização do feixe de leitura seja alterado durante a sua transmissão através do filme, este atravessa o analisador e é detetado. À medida que o número de cromóforos orientados perpendicularmente à polarização do laser de escrita aumenta, também o sinal detetado aumenta.

A contribuição do feixe de escrita no sinal de birrefringência é aproximadamente nula, uma vez que, além do *chopper* e do *lock-in* incorporados, é utilizado um filtro que impede a transmissão do feixe de escrita para o detetor.

Por último, a coleção de dados é feita através de uma placa de aquisição de dados e através do *software LabVIEW* da *National Instruments*.



**Figura 3.11.** Montagem experimental proposta a utilizar na detecção da criação e relaxação da birrefringência em filmes finos automontados de  $(\text{PAH/PAZO})_n$ , com a inclusão de um *chopper* e um amplificador *lock-in*. (a) Laser de leitura de He-Ne. (b) Laser de escrita de  $\text{Ar}^+$ . (c) Parafuso micrométrico para controle da potência de saída do laser de  $\text{Ar}^+$ . (d) Ventoinha de exaustão do laser de escrita. (e) Filtro de densidade neutra para prevenir uma situação de saturação do *lock-in*. (f) *Chopper*. (g) Amplificador *lock-in*. (h) Polarizador a  $45^\circ$  com o laser de escrita. (i) Espelho. (j) Porta amostras com forno de temperatura. (k) Controlador PID do forno. (l) Analisador a  $90^\circ$  com o polarizador. (m) Fotodetetor. (n) Placa de aquisição de dados. (o) Sistema de aquisição de dados.



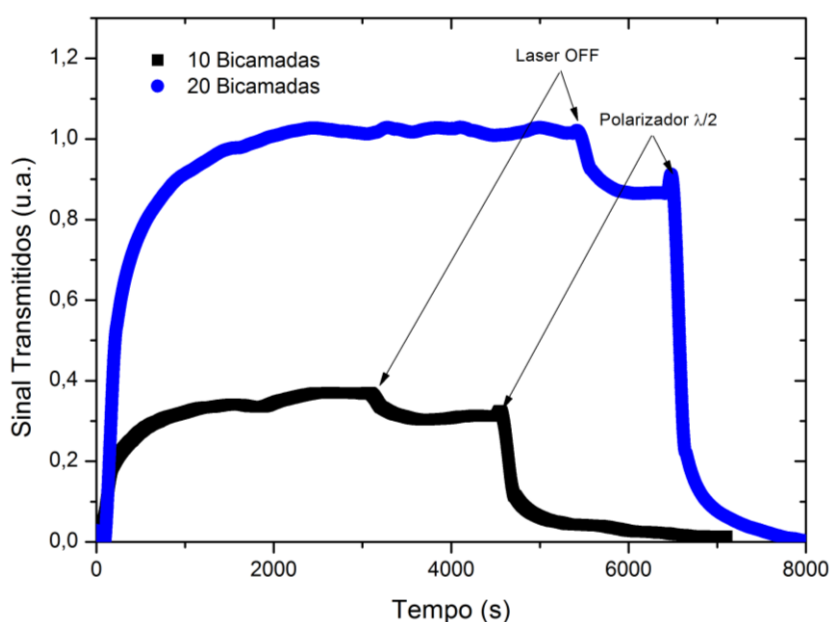
## Capítulo 4. Dinâmica da Criação e da Relaxação de Birrefringência

Neste capítulo são apresentados os estudos efetuados acerca da dinâmica da birrefringência em filmes de  $(\text{PAH/PAZO})_n$  produzidos pela técnica de automontagem. São, portanto, analisadas diversas contribuições para a maior e menor eficiência do processo, nomeadamente, medições sucessivas, a potência e o comprimento de onda do laser de escrita. Procedeu-se, ainda, ao estudo da influência do tempo de irradiação na possível degradação dos filmes.

A título informativo, salienta-se que todas as medidas de potência apresentam o seu correspondente em densidade superficial de potência, proporcionando facilidade na comparação com possíveis resultados adquiridos com um laser de escrita diferente. A conversão de potência para densidade superficial de potência foi efetuada tendo em consideração que a *spot* do laser apresenta um diâmetro de, aproximadamente, 3 mm.

### 4.1. Efeito do Número de Bicamadas

Para estudar o efeito que o número de bicamadas dos filmes de PAH/PAZO tem na dinâmica da criação e relaxação de birrefringência, foi medida a birrefringência em filmes de 10 e 20 bicamadas com uma potência do laser de escrita de 35 mW. As curvas do sinal transmitido encontram-se representadas na Figura 4.1.

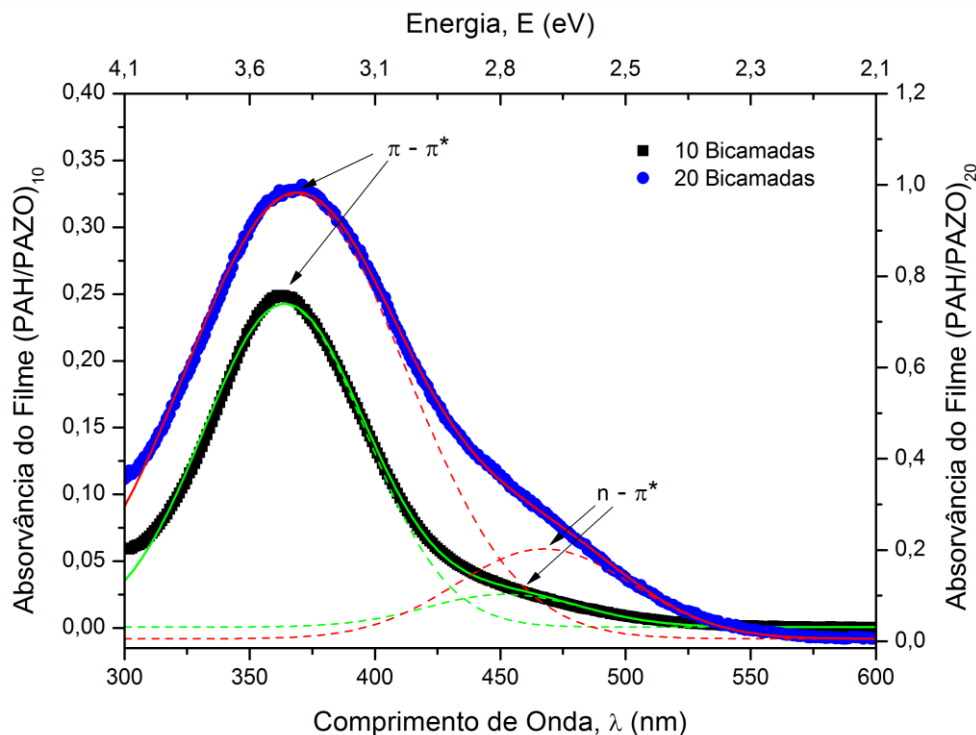


**Figura 4.1.** Sinal transmitido, normalizado, das curvas de criação, relaxação e apagamento de birrefringência em filmes de PAH/PAZO de 10 e 20 bicamadas.

Observa-se, na figura acima, que o sinal transmitido pelo filme de PAH/PAZO com 20 bicamadas é superior ao transmitido pelo filme com 10 bicamadas. Um filme com um número de bicamadas superior traduz-se numa maior quantidade de matéria adsorvida, tal como posteriormente é comprovado por espectroscopia de UV-VIS. Assim, maior é o número de

cromóforos que absorve a radiação do laser de escrita e fotoisomeriza, aumentando a luz transmitida pelos filmes.

A caracterização por espectroscopia de UV-VIS foi efetuada para filmes PAH/PAZO de 10 e 20 bicamadas, verificando-se uma absorvância crescente com o número de bicamadas, tal como se pode observar na Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Espectro normalizado da absorvância dos filmes de PAH/PAZO com 10 e 20 bicamadas. As curvas a tracejado representam os ajustes às duas bandas de absorção associadas às transições moleculares  $\pi-\pi^*$  (banda de maior intensidade e energia) e  $n-\pi^*$  (banda de menor intensidade e energia).

As bandas de absorção da Figura 4.2 foram ajustadas segundo uma equação do tipo gaussiana, equação (8), e os parâmetros de ajuste estão presentes na Tabela 4.1. Os parâmetros  $A_i$ ,  $w_i$  e  $x_{ci}$  relacionam-se, respetivamente, com a área, a largura a meia altura e o valor médio do comprimento de onda do máximo de absorvância da banda de absorção  $i$ .

$$y = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \frac{(x-x_{ci})^2}{w_i^2}} \quad (8)$$

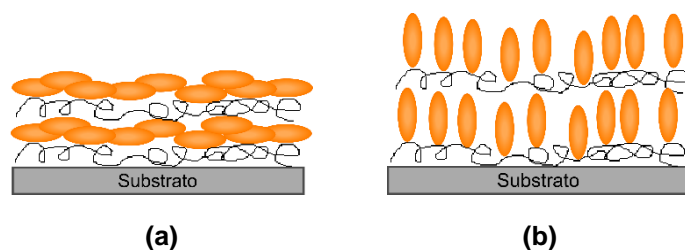
**Tabela 4.1.** Parâmetros resultantes do ajuste tipo gaussiano aos espectros dos filmes de PAH/PAZO com 10 e 20 bicamadas.  $x_{ci}$ ,  $w_i$  e  $A_i$  são parâmetros resultantes do ajuste gaussiano.

Bandas de Absorção	10 Bicamadas		20 Bicamadas	
	$\pi - \pi^*$	$n - \pi^*$	$\pi - \pi^*$	$n - \pi^*$
$x_{ci}$ (nm)	$364 \pm 1$	$452 \pm 2$	$368 \pm 1$	$468 \pm 1$
$w_i$ (nm)	$64,8 \pm 0,3$	$62 \pm 3$	$87,8 \pm 0,3$	$70 \pm 1$
$A_i$ (nm)	$19,62 \pm 0,09$	$1,91 \pm 0,09$	$107,2 \pm 0,4$	$17,3 \pm 0,4$

Através do espectro de absorvância na região do UV-VIS, representado na Figura 4.2, podem observar-se as principais bandas de absorção do grupo azo do PAZO, sendo as mesmas características dos azobenzenos. As bandas a 364 nm e 368 nm, para os filmes com 10 e 20

bicamadas, respetivamente, correspondem à transição  $\pi-\pi^*$  do grupo azo [26]. Por outro lado, as bandas de 452 e 468 nm, para filmes de 10 e 20 bicamadas, respetivamente, correspondem à transição  $n-\pi^*$ , também do grupo azo [26]. Note-se, ainda, que as bandas referentes a transições  $\pi-\pi^*$  são mais intensas e energéticas do que aquelas referentes a transições  $n-\pi^*$ .

Na literatura, as bandas de absorção correspondentes às transições  $\pi-\pi^*$  e  $n-\pi^*$  do grupo azo, encontram-se situadas a 360 nm [3, 36, 55] e a 440 nm [36], concordantemente. Por conseguinte, pode concluir-se que as bandas de absorção apresentam um efeito batocrómico, ou seja, o pico de máxima absorvância sofre um deslocamento para maiores comprimentos de onda (*red shift*). O deslocamento do pico de máxima absorvância pode atingir um valor de 12 nm [5, 40] relativamente ao comprimento de onda esperado. A alteração dos valores energéticos das transições eletrónicas é reveladora da existência de interações entre os polieletrólitos aquando da produção do filme, devido ao efeito cooperativo entre cromóforos adjacentes [56]. Estas interações dão origem a rearranjos nas cadeias poliméricas dos polieletrólitos, promovendo a formação de agregados que, por sua vez, apresentam propriedades eletrónicas díspares das verificadas em cadeias poliméricas isoladas [36, 57]. Os agregados podem ser classificados como sendo do tipo J ou do tipo H, e distinguem-se através da orientação dos momentos de dipolo dos cromóforos relativamente ao substrato, tal como se pode observar na Figura 4.3 (a) e (b). Quando a orientação dos momentos de dipolo é paralela relativamente ao substrato, as moléculas formam agregados do tipo H (alinhamento *head-to-tail*), o que resulta num desvio das bandas de absorção para a região do azul (efeito hipsocrómico). Caso os momentos de dipolo se encontrem perpendiculares relativamente à superfície do substrato, os cromóforos formam agregados do tipo J (alinhamento *head-to-head*), que se caracterizam por promover um deslocamento das bandas de absorção para a região do vermelho (efeito batocrómico).



**Figura 4.3.** Representação da orientação dos momentos de dipolo dos cromóforos do PAZO para a formação de agregados do tipo (a) H e (b) J, que conduzem a um efeito hipsocrómico e batocrómico, respetivamente.

A presença de agregados do tipo J, e respetivos mecanismos de afetação das bandas de absorção do grupo azo, encontra-se referida na literatura [3, 5, 58]. As condições de formação dos dois tipos de agregados foram estudadas por Ferreira [36], concluindo que o fator condicionante no processo é a presença de sal. Foi verificado, em filmes automontados de PAH/PAZO, que a presença de sal na solução de PAZO tem influência no tipo de agregados que

se podem formar: no caso em que o PAZO se encontra em solução tampão<sup>§</sup>, formam-se agregados do tipo J e H; enquanto no caso em que o PAZO se encontra em solução aquosa, apenas se formam agregados do tipo J. Ahmad *et al* [56] salientam, através do estudo em filmes finos automontados de MO/PDAC, a importância do sal no controlo da alteração do comprimento de onda central das bandas de absorção, do tamanho dos agregados e na morfologia dos filmes.

Tendo em atenção que os filmes de PAH/PAZO, dos quais resultaram os espetros de absorvância da Figura 4.2, foram produzidos com solução aquosa de PAZO, pode inferir-se que os desvios observados nas bandas de absorção devem-se, unicamente, à presença de agregados do tipo J.

Retomando o espetro normalizado apresentado na Figura 4.2, observa-se que quanto mais bicamadas constituem os filmes de PAH/PAZO, maior é a absorvância por parte destes. Tal deve-se ao facto de quanto mais bicamadas são acrescentadas aos filmes, maior será a quantidade de matéria adsorvida. Por outras palavras, existem mais cromóforos nos filmes que, absorvendo aproximadamente a mesma quantidade de energia, no conjunto origina um aumento da intensidade da absorvância. Ferreira [36] determinou que existe um aumento linear da absorvância com o número de bicamadas. Para confirmação de que a quantidade de cromóforos nos filmes aumenta com o número de bicamadas procedeu-se à determinação da quantidade adsorvida de PAZO por unidade de área, recorrendo à intensidade máxima de absorvância de ambas as bandas de absorção do PAZO. A densidade de matéria adsorvida num substrato sólido,  $\Gamma$ , é calculada pela equação (9), onde  $\epsilon$  corresponde ao coeficiente de absorção molar. Note-se que não existe contribuição da quantidade de matéria do PAH porque este polieletrólito absorve radiação na região do UV.

$$\Gamma = \frac{\text{Absorvância}}{2\epsilon} \quad (9)$$

Para a determinação da densidade de matéria adsorvida, admitiu-se que os coeficientes de extinção molar do PAZO correspondem a  $4,30 \pm 0,07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [36, 59] e  $0,8 \pm 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [36] para as bandas de absorção teoricamente centradas a 360 e 440 nm, respetivamente. Os resultados encontram-se indicados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Densidade de matéria adsorvida em filmes de PAH/PAZO de 10 e 20 bicamadas, calculada através das bandas de adsorção centradas a 360 e 440 nm.

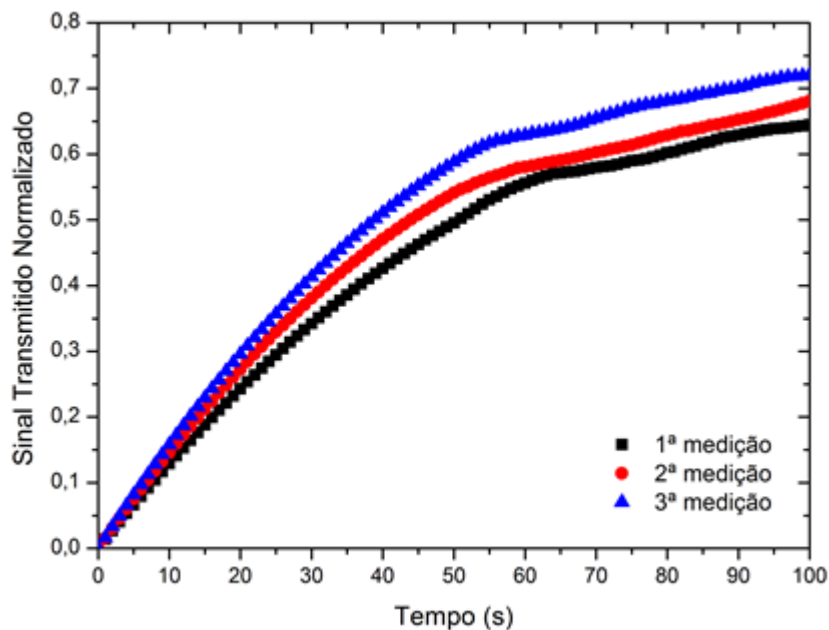
Nº. de Bicamadas	360 nm ( $\epsilon = 4,30 \pm 0,07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )		440 nm ( $\epsilon = 0,8 \pm 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	
	10	20	10	20
<b>Absorvância</b>	0,312 $\pm$ 0,001	1,233 $\pm$ 0,001	0,079 $\pm$ 0,001	0,249 $\pm$ 0,001
<b><math>\Gamma</math> (mg·m<sup>-2</sup>)</b>	0,0363 $\pm$ 0,0006	0,143 $\pm$ 0,002	0,049 $\pm$ 0,006	0,16 $\pm$ 0,02

## 4.2. Efeito de Medições Sucessivas

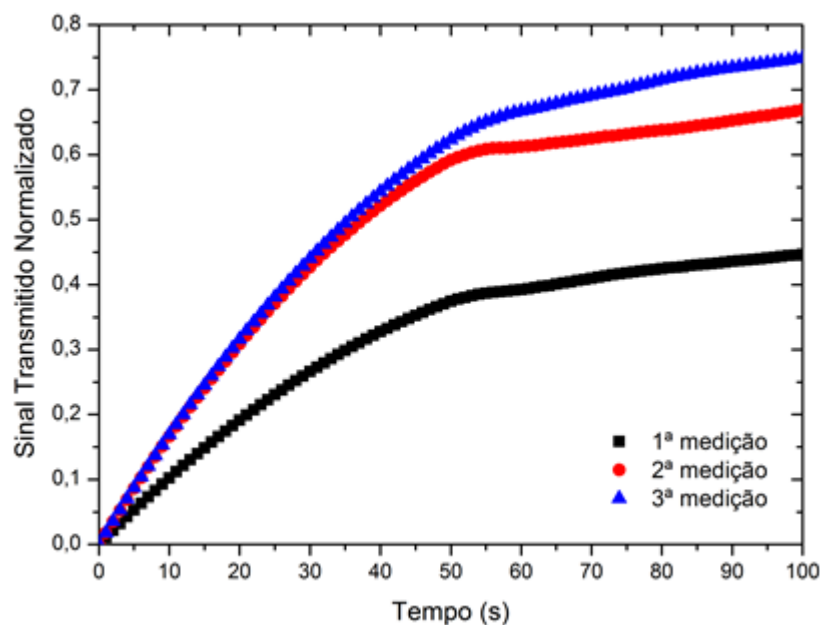
A influência de múltiplas orientações, no mesmo ponto, de um filme azo polimérico é uma questão pouco abordada e estudada na literatura. De facto, encontra-se referido que ao serem

<sup>§</sup> Uma solução tampão consiste numa mistura aquosa de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH).

induzidas múltiplas orientações no mesmo filme, não são realizadas num ponto do mesmo mais do que uma vez. A adoção de tal procedimento prende-se com a prevenção de possíveis efeitos de memória devidos a longos períodos de exposição ao laser de escrita [3]. Assim, pretende-se com este capítulo apresentar um estudo acerca da possível existência de memória nas amostras. Para tal, foi criada birrefringência múltiplas vezes no mesmo ponto dos filmes finos automontados de PAH/PAZO com 10 e 20 bicamadas. Os resultados da criação de birrefringência, com uma potência do laser de escrita de 60,0 mW ( $\approx 849 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), apresentam-se na Figura 4.4.



(a)



(b)

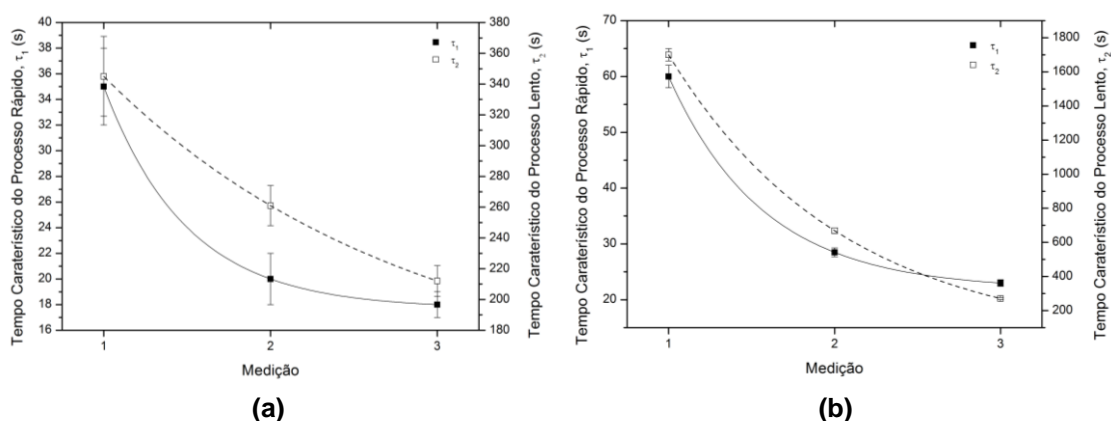
**Figura 4.4.** Representação dos primeiros instantes da cinética da criação de birrefringência em filmes de PAH/PAZO com (a) 10 e (b) 20 bicamadas, registados em medições sucessivas no mesmo ponto da amostra. A birrefringência foi criada com uma potência do laser de escrita de 60,0 mW ( $\approx 849 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

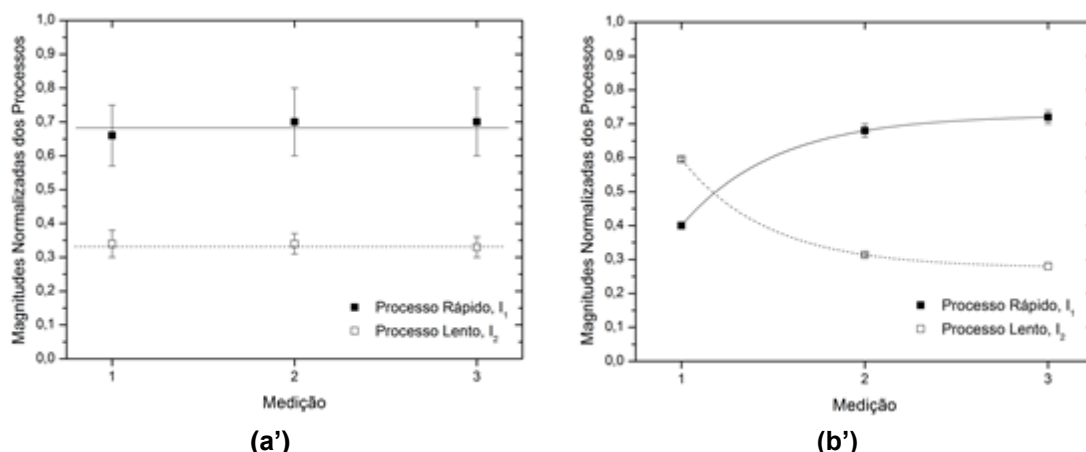
De uma forma geral, observa-se que a rapidez da criação de birrefringência aumenta com a repetição de medições, ou seja, os cromóforos demoram menos tempo a orientarem-se na direção perpendicular à do campo elétrico do laser de escrita.

Para uma maior percepção da dinâmica de criação de birrefringência determinaram-se as constantes de tempo referentes ao processo rápido e lento,  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , respetivamente, através do ajuste biexponencial da equação (4) às curvas apresentadas na Figura 4.4. O ajuste exponencial fornece também informação acerca das magnitudes referentes ao processo rápido e lento,  $I_1$  e  $I_2$ , respetivamente. Estas grandezas permitem aferir acerca da contribuição dos dois processos que constituem a criação da birrefringência. Os resultados apresentam-se esquematizados na Tabela 4.3 e na Figura 4.5.

**Tabela 4.3.** Tabela resumo das constantes de tempo características dos processos rápido,  $\tau_1$ , e lento,  $\tau_2$ , e respetivas magnitudes normalizadas,  $I_1$  e  $I_2$ , resultantes da criação de birrefringência em filmes de PAH/PAZO com 10 e 20 bicamadas.

Nº. de Bicamadas	Medição	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$I_1$	$I_2$
10	1	$35 \pm 3$	$345 \pm 26$	$0,66 \pm 0,09$	$0,34 \pm 0,04$
	2	$20 \pm 2$	$261 \pm 13$	$0,7 \pm 0,1$	$0,34 \pm 0,03$
	3	$18 \pm 1$	$212 \pm 10$	$0,7 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,03$
20	1	$60 \pm 2$	$1700 \pm 36$	$0,4 \pm 0,01$	$0,596 \pm 0,005$
	2	$28,5 \pm 0,8$	$669 \pm 17$	$0,68 \pm 0,02$	$0,314 \pm 0,004$
	3	$23,0 \pm 0,6$	$271 \pm 6$	$0,72 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$





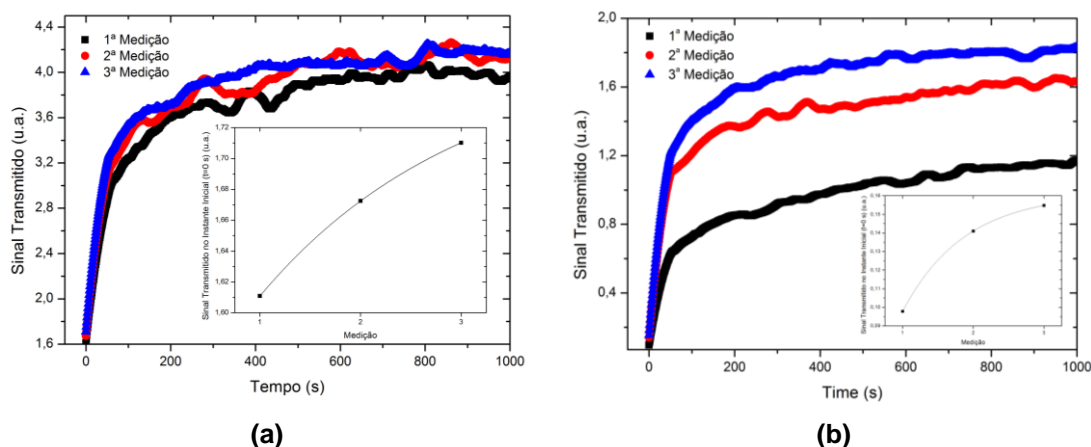
**Figura 4.5.** Constantes de tempo características dos processos rápido,  $\tau_1$ , e lento,  $\tau_2$ , para filmes automontados de PAH/PAZO com (a) 10 e (b) 20 bicamadas, e respectivas magnitudes normalizadas,  $I_1$  e  $I_2$ , em (a') e (b'), respectivamente. As linhas presentes no gráfico são meramente indicativas e correspondem à tendência comportamental das variáveis representadas.

O comportamento presente na Figura 4.5 (a) e (b) evidencia que os filmes de PAH/PAZO apresentam os efeitos de memória previstos na literatura, o que se traduz numa maior eficiência do processo de criação. De facto, as constantes de tempo características da criação de birrefringência ostentam uma tendência exponencial decrescente. É também observável que a magnitude de cada processo, rápido e lento, tende para 0,7 e 0,3, respectivamente, para filmes de 10 e 20 bicamadas. Conclui-se, portanto, que 70% da criação de birrefringência é regida pelo ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*, e 30% pela reorientação molecular que depende do volume livre existente.

Para temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea do PAZO ( $T_g = 95 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Ferreira [36] concluiu que a rapidez do processo de criação de birrefringência num filme de PAH/PAZO encontra-se diretamente relacionada com a temperatura a que o filme está sujeito. Sendo a radiação um mecanismo de transmissão de calor, quanto maior for o tempo de irradiação de um filme, maior será a sua temperatura local. Deste modo, poder-se-ia inferir que a diminuição do tempo de criação de birrefringência, nomeadamente da diminuição de  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , seria consequência do aquecimento local dos filmes. No entanto, a temperatura local do filme foi determinada com recurso a um termopar em contacto com a área do filme irradiada. Constatou-se que a temperatura local do filme aumenta até  $50,7 \text{ }^\circ\text{C}$ , num período de 5 min, quando irradiado a uma potência de 60 mW, retomando o valor inicial de  $28,6 \text{ }^\circ\text{C}$  em apenas alguns segundos. Atendendo ao facto de que as medições efetuadas apresentaram tempos de relaxamento na ordem das horas, o efeito temperatura pode ser descartado como explicação plausível para o fenómeno.

Por outro lado, pode considerar-se a orientação dos cromóforos após o processo de apagamento, isto é, introduzindo o conceito de birrefringência residual. A birrefringência residual consiste no sinal transmitido pelo filme que advém da existência de um determinado número de cromóforos que, após o apagamento da birrefringência com luz circularmente polarizada, prosseguem com o momento dipolar perpendicular ao campo elétrico do laser de escrita. Por conseguinte, a existência de cromóforos previamente orientados, resulta num processo de

escrita mais rápido, visto que o número de cromóforos a orientar é sucessivamente menor para diversas orientações. Tal é corroborado com gráfico da Figura 4.6, na qual a intensidade do sinal para o primeiro instante da criação de birrefringência ( $t=0$ ) é crescente com o número de medições a que se procede.



**Figura 4.6.** Curvas sucessivas de criação de birrefringência. O gráfico inserido representa o sinal transmitido no instante inicial da criação de birrefringência ( $t=0$  s) para um conjunto de três medições sucessivas em filmes de (a) (PAH/PAZO)<sub>10</sub> e (b) (PAH/PAZO)<sub>20</sub>, realizadas com uma potência do laser de escrita de 60,0 mW ( $\approx 849 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). A linha a cheio representa uma linha de tendência.

Não obstante do acima inferido, não se descarta a possibilidade de existência de uma segunda contribuição para este processo, referente ao volume livre. Dependendo do polímero em causa, as cadeias poliméricas enovelam-se entre si, criando cavidades no seu interior, o que dificulta o seu ordenamento segundo uma estrutura cristalina. O volume individual destas cavidades é denominado por volume livre local, sendo que a soma destes volumes locais individuais constituem o volume livre do polímero [20].

O volume livre, para uma temperatura inferior à temperatura de transição vítrea ( $T < T_g$ ), depende da sua taxa de arrefecimento a partir de uma temperatura  $T > T_g$ , visto que os polímeros necessitam de um certo tempo para acomodação das suas cadeias. Se ocorrer um arrefecimento abrupto, o volume livre conservado será superior quando comparado com um arrefecimento lento. Por outro lado, em termos de viscosidade de um polímero, podemos distinguir dois regimes: um estado vítreo ( $T < T_g$ ), no qual os movimentos moleculares encontram-se “congelados” devido ao facto de não existir energia suficiente para transpor a barreira de energia rotacional; e um estado não vítreo ( $T > T_g$ ), caracterizado por conferir grande mobilidade às cadeias poliméricas.

Relembre-se que o processo de criação de birrefringência é composto por duas componentes: uma rápida, relativa ao ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*; e outra lenta, referente à reorientação molecular. Assim, sendo que o ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans* corresponde a uma torção em torno do grupo azo, e tendo sido o polímero sujeito a temperaturas inferiores a  $T_g$ , pode considerar-se que este processo é passível de ocorrer. Consequentemente, a torção resultante da fotoisomerização reverte-se num aumento do volume livre individual de cada cromóforo e, consequentemente, do volume livre.

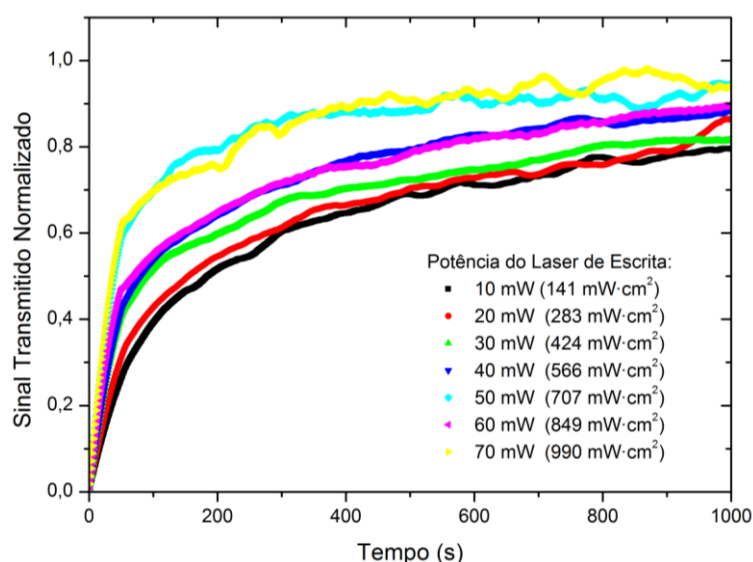


Como já anteriormente mencionado, o aumento de temperatura local processa-se no espaço temporal máximo de 5 min, aquando da incidência do laser, e após a interrupção da irradiação, a temperatura local do filme recupera a sua temperatura inicial num intervalo de tempo da ordem dos segundos. Deste modo, como consequência deste arrefecimento abrupto entre medidas sucessivas, o polímero conserva um maior volume livre resultante do ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*, havendo um maior facilitismo no processo de orientação dos cromóforos.

Constata-se, ainda, que o processo de criação de birrefringência é mais célere em filmes de PAH/PAZO com 10 bicamadas do que com 20 bicamadas. Quanto mais bicamadas constituem o filme de PAH/PAZO, maiores são as forças iónicas entre os dois polieletrólitos. Com efeito, a orientação dos cromóforos encontra-se dificultada, ou seja, a criação de birrefringência é afetada de forma que se torna um processo mais moroso. Considera-se, igualmente, que o número de cromóforos apresenta uma função crucial na dinâmica da criação de birrefringência, na medida em que quanto maior for a quantidade de matéria e, portanto, maior o número de bicamadas, mais cromóforos são suscetíveis de serem orientados. Concludentemente, o aumento do número de cromóforos a orientar resulta numa morosidade do processo.

### 4.3. Efeito da Potência

Na tentativa de entendimento do processo de afetação da dinâmica de criação e de relaxação da birrefringência, por parte da potência do laser de escrita, procedeu-se à execução de criação e relaxação de birrefringência em diversos filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub> para diferentes potências do laser de escrita. No gráfico da Figura 4.7 encontram-se as curvas de criação de birrefringência fotoinduzida em filmes (PAH/PAZO)<sub>10</sub>, para várias potências do laser de escrita.



**Figura 4.7.** Representação gráfica normalizada dos primeiros instantes dos processos de birrefringência, em filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub>, irradiados com uma potência do laser de escrita variável.

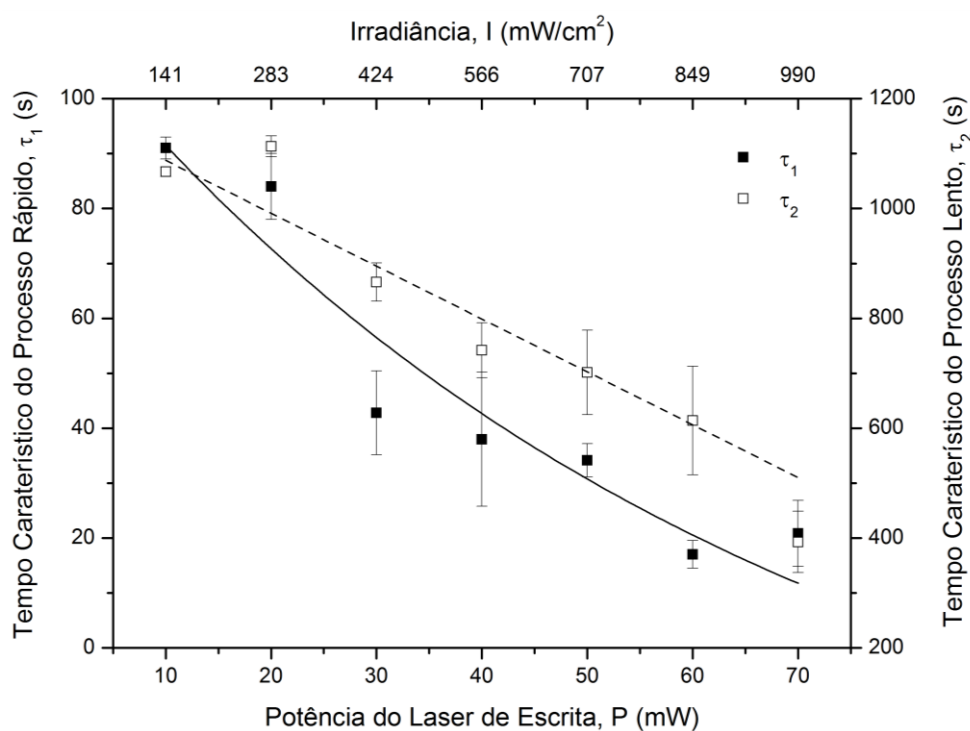
Em primeira análise, observa-se um aumento da rapidez em ambos os processos, criação e relaxação. Concludentemente, os tempos característicos resultantes do ajuste

biexponencial, para as curvas de criação de birrefringência, diminuem com o aumento de potência do laser de escrita.

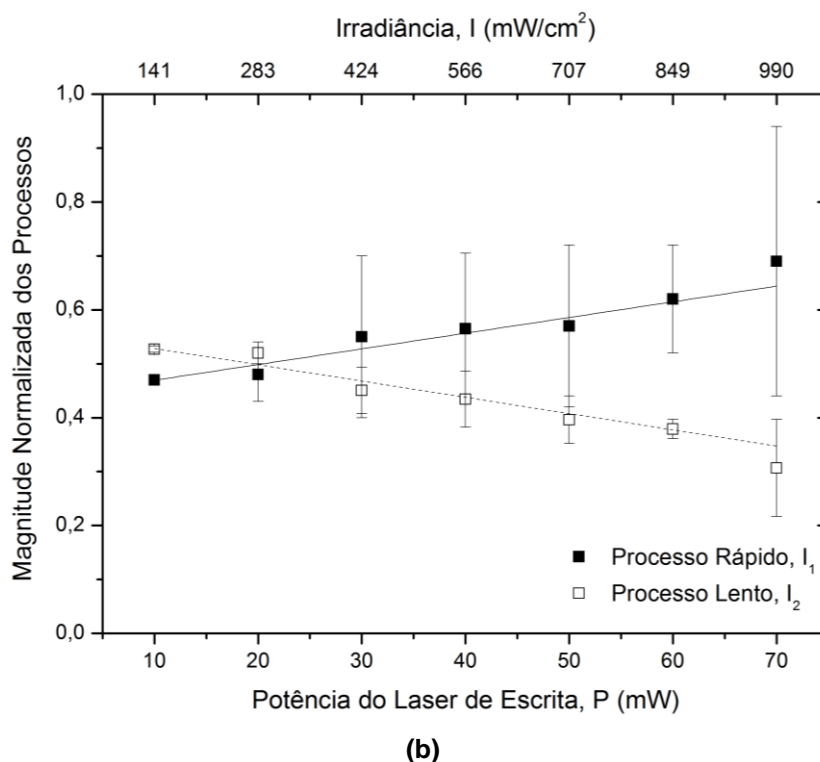
Dos ajustes efetuados às curvas de criação de birrefringência, determinaram-se os correspondentes tempos característicos e as magnitudes dos processos rápido e lento, encontrando-se os mesmos representados e resumidos na Figura 4.8 e na Tabela 4.4. Salienta-se que foram mantidos dois algarismos significativos em algumas incertezas de modo a não aumentar excessivamente os intervalos de confiança.

**Tabela 4.4.** Síntese das constantes de tempo características dos processos rápido,  $\tau_1$ , e lento,  $\tau_2$ , da criação de birrefringência, obtidas para diversas condições de potência do laser de escrita, bem como as magnitudes dos processos rápido,  $I_1$ , e lento,  $I_2$ .

Potência P (mW)	Irradiância I (mW·cm <sup>-2</sup> )	Processo Rápido		Processo Lento	
		$\tau_1$ (s)	$I_1$	$\tau_2$ (s)	$I_2$
10	141	91 ± 2	0,47 ± 0,01	1067 ± 9	0,527 ± 0,006
20	283	84 ± 6	0,48 ± 0,05	1113 ± 19	0,52 ± 0,02
30	424	43 ± 8	0,6 ± 0,2	866 ± 35	0,45 ± 0,04
40	566	38 ± 10	0,6 ± 0,1	742 ± 50	0,43 ± 0,05
50	707	34 ± 3	0,6 ± 0,2	702 ± 77	0,39 ± 0,04
60	849	17 ± 3	0,6 ± 0,1	614 ± 99	0,38 ± 0,02
70	990	21 ± 6	0,7 ± 0,3	393 ± 56	0,31 ± 0,09



(a)



**Figura 4.8.** Representação gráfica do comportamento (a) dos tempos característicos da criação de birrefringência fotoinduzida em filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub> e (b) das magnitudes dos processos rápido e lento. As linhas, a cheio e a tracejado, correspondem a linhas de tendência.

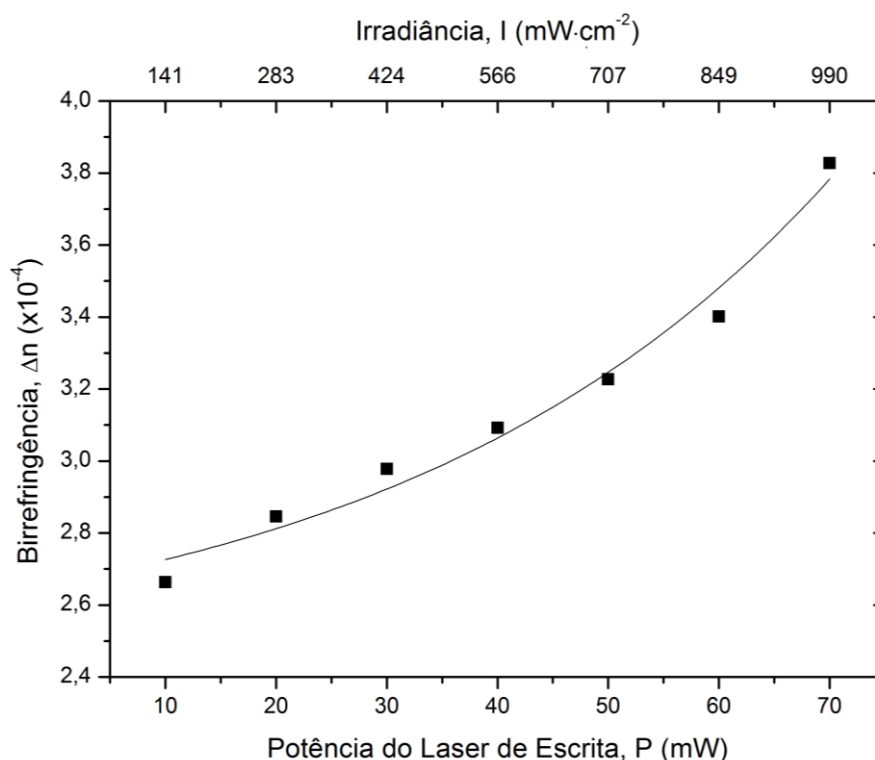
Analogamente ao verificado para a seção anterior, as magnitudes dos processos complementam-se, na medida em que a predominância do processo rápido impõe um decréscimo na contribuição do processo lento. Relembra-se que, também neste caso, o ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans* se sobrepõe à reorientação molecular das cadeias poliméricas.

O aumento da rapidez no processo de criação é um fenômeno que se encontra insuficientemente estudado. Dos escassos estudos realizados destacam-se aqueles efetuados por Choi e Kang [60], em diferentes copolímeros sintetizados pelos mesmos, e por Madruga [3], em filmes por derramamento de PAZO. Na tentativa de estudo comparado acerca dos processos intervenientes no aumento de rapidez do processo de criação de birrefringência, Madruga [3] e Meng, Natansohn e Rochon [11] introduzem que a estrutura do azobenzene determina parte das suas propriedades, tais como a absorvância máxima, o decaimento térmico *cis*→*trans* e a capacidade de orientação dos mesmos. Adita-se, ainda, o facto de a rapidez da criação de birrefringência ser fortemente dependente do tipo e tamanho do grupo azo. Por outro lado, o grupo de ligação da cadeia principal do polímero e o cromóforo afeta as propriedades mecânicas e de movimento do grupo azo. Assim, a natureza do grupo ligante constitui o principal fator determinante na velocidade de criação de birrefringência. No entanto, esta constitui a explicação para diferenças encontradas nos tempos de criação de birrefringência em diferentes polímeros.

No caso dos presentes filmes de PAH/PAZO, como já referido, verifica-se uma diminuição de ambos os tempos de criação e relaxação de birrefringência com o aumento da potência do laser de escrita. Um aumento de potência – ou de irradiância, se optarmos por

raciocinar em termos de densidade de energia por unidade de tempo –, implica diretamente um aumento da taxa de transferência de energia, ou seja, um aumento do número de “pacotes” de energia por unidade de tempo. Esta ideia é facilmente traduzida na relação de Planck. Considerando o acima referido, o comportamento exibido pelos filmes de PAH/PAZO é esperado, uma vez que com o aumento da taxa de energia, também a taxa de ocorrência de ciclos de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans* aumenta. Por consequência, o número de cromóforos orientados na direção perpendicular à direção do campo elétrico do feixe de escrita aumenta, contribuindo para a maior rapidez do processo. Esta explicação é corroborada por Madruga *et al* [3] e Choi e Kang [60], na medida em que foi verificado um aumento da rapidez da criação de birrefringência em filmes poliméricos com o aumento da potência do laser de escrita.

Paralelamente, e não de forma exclusiva à explicação suprarreferida, refere-se ainda a possibilidade da existência de uma influência térmica por parte do laser de escrita. Os efeitos da temperatura em filmes poliméricos funcionalizados com grupos azo encontram-se estudados na literatura, sendo reportado que a rapidez do processo de criação de birrefringência aumenta com a temperatura a que o filme está sujeito [61]. No entanto, considera-se que a primeira contribuição é preponderante relativamente à segunda, uma vez que está associada ao aumento de temperatura uma diminuição do sinal transmitido e, conseqüentemente, da birrefringência. Através das espessuras dos filmes, determinadas por perfilometria, foi possível concluir que o valor da birrefringência aumenta com a potência do laser de escrita, tal como se pode observar na Figura 4.9.

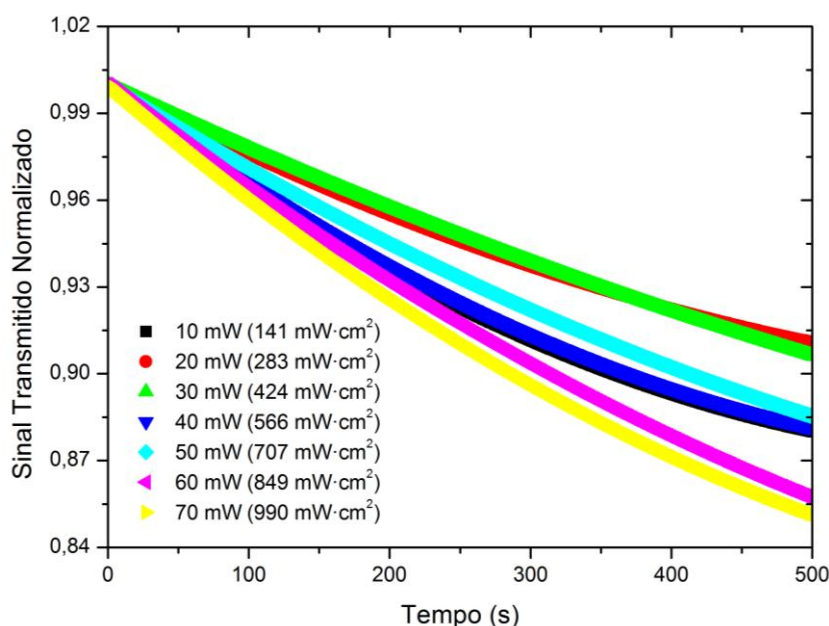


**Figura 4.9.** Representação gráfica do valor de birrefringência determinado. A linha a cheio representa uma linha auxiliar de tendência.

O aumento do valor da birrefringência encontra-se associado à diminuição do tempo de criação da mesma. Com isto pretende-se transmitir que, o facto de o aumento da potência ser traduzido numa maior taxa de orientação dos cromóforos perpendicularmente à direção do campo elétrico do laser de escrita, acarreta necessariamente um aumento do sinal transmitido através dos mesmos.

Observa-se, ainda na Figura 4.9, que o valor de birrefringência prende-se na ordem de grandeza de  $10^{-4}$ , sendo o valor máximo de  $3,83 \times 10^{-4}$  registado para uma potência de 70 mW, ou seja, para uma irradiância de  $990 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , aproximadamente. Este é um valor que, quando comparado com filmes de PAZO produzidos por derramamento ( $\Delta n \sim 10^{-2}$  [3]), é inferior cerca de duas ordens de grandeza. Contudo, estes valores encontram-se enquadrados com o determinado na literatura para diferentes polímeros, estando o intervalo definido de  $10^{-2}$  a  $10^{-5}$  [3, 35, 62-66].

Analogamente, também o processo de relaxação se processa de forma mais rápida para maiores potências do que para potências mais baixas. Na Figura 4.10 encontram-se as curvas de relaxação, efetuadas com uma potência do laser de escrita variável entre 10 e 70 mW, com um passo de 10 mW, aproximadamente.

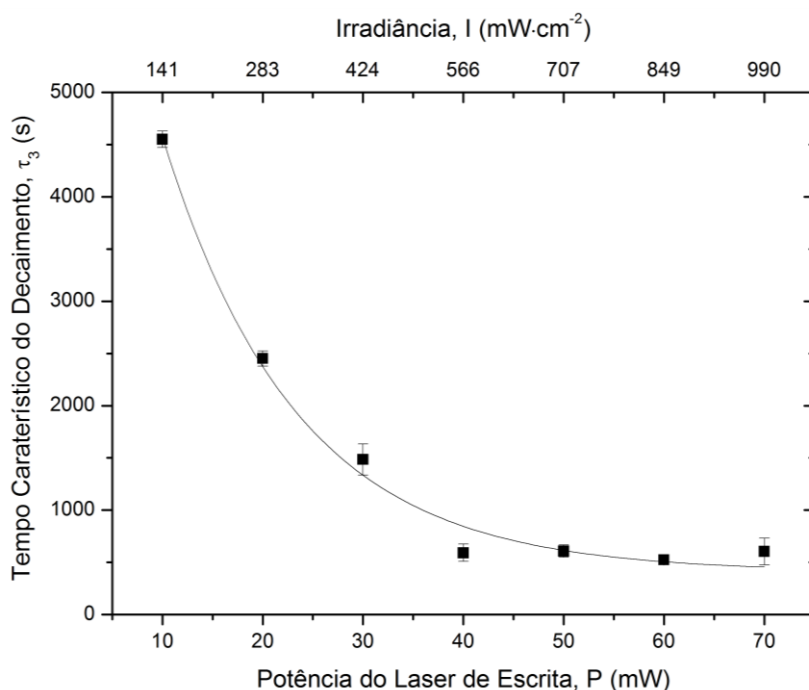


**Figura 4.10.** Representação das curvas correspondentes à relaxação de birrefringência induzida em filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub>.

Os tempos característicos da relaxação, presentes na Tabela 4.5 e representados na Figura 4.11, foram determinados por aplicação do modelo de Debye. A utilização deste modelo é justificada com o facto de o tempo de relaxação não ter sido suficiente para que o processo pudesse ser descrito pela associação de duas exponenciais.

**Tabela 4.5.** Síntese da constante de tempo característica do processo de relaxação de birrefringência,  $\tau_3$ , obtida para diversas condições de potência do laser de escrita.

Potência P (mW)	Irradiância I (mW·cm <sup>-2</sup> )	$\tau_3$ (s)
10	141	4550 ± 78
20	283	2452 ± 73
30	424	1486 ± 149
40	566	591 ± 83
50	707	608 ± 59
60	849	524 ± 37
70	990	605 ± 128

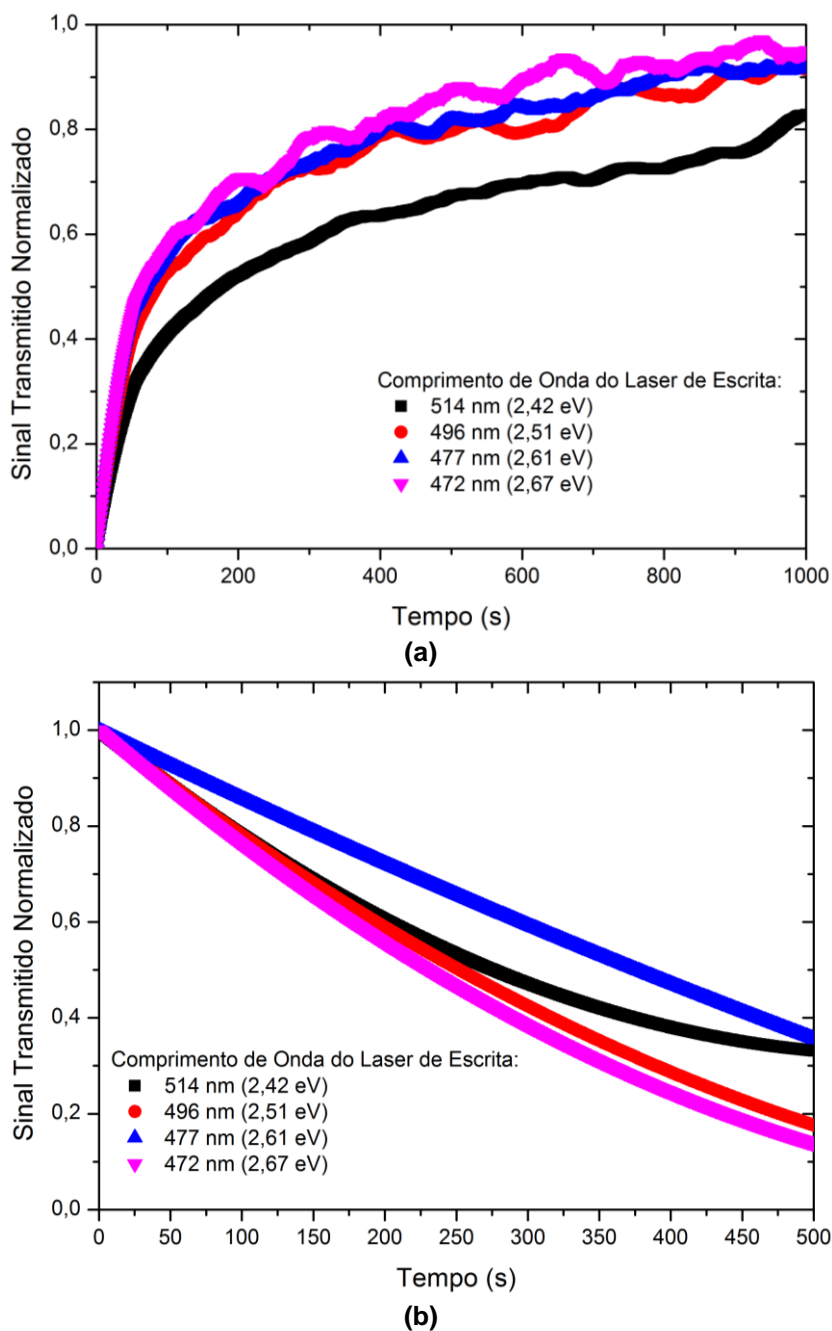
**Figura 4.11.** Representação gráfica do comportamento do tempo característico da criação de birrefringência fotoinduzida em filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub>. A linha a cheio corresponde a uma linha de tendência.

O aumento de rapidez da relaxação com o incremento do laser de escrita, já foi verificado em copolímeros [60] e em filmes de PAZO por derramamento [3]. Este comportamento é provável que surja a partir tanto do aumento da taxa de fotoisomerização, como de efeitos térmicos [3].

Em confronto com a diminuição no tempo da relaxação, determinou-se que o sinal de birrefringência após a relaxação decai 21% a 12,7% do sinal máximo, para potências entre 70 e 10 mW, respectivamente. Tal comportamento encontra-se de acordo com o estudo em função da temperatura efetuado por Ferreira [36]. Assim, o aumento de potência do laser de escrita e, consequentemente, da temperatura induzida no filme automontado, aumenta a mobilidade dos cromóforos, uma vez que se aproxima da temperatura de transição vítrea do PAZO.

#### 4.4. Efeito do Comprimento de Onda

Para o estudo da influência do comprimento de onda do laser de escrita na dinâmica da criação e relaxação de birrefringência, fez-se variar o comprimento de onda do respectivo feixe, mantendo uma potência aproximadamente constante e igual a 10 mW ( $141 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Os filmes utilizados tratavam-se de filmes automontados de (PAH/PAZO)<sub>10</sub>. As curvas de criação e relaxação de birrefringência, obtidas para diversos comprimentos de onda do laser de escrita, encontram-se representadas na Figura 4.12. (a) e (b), respectivamente.

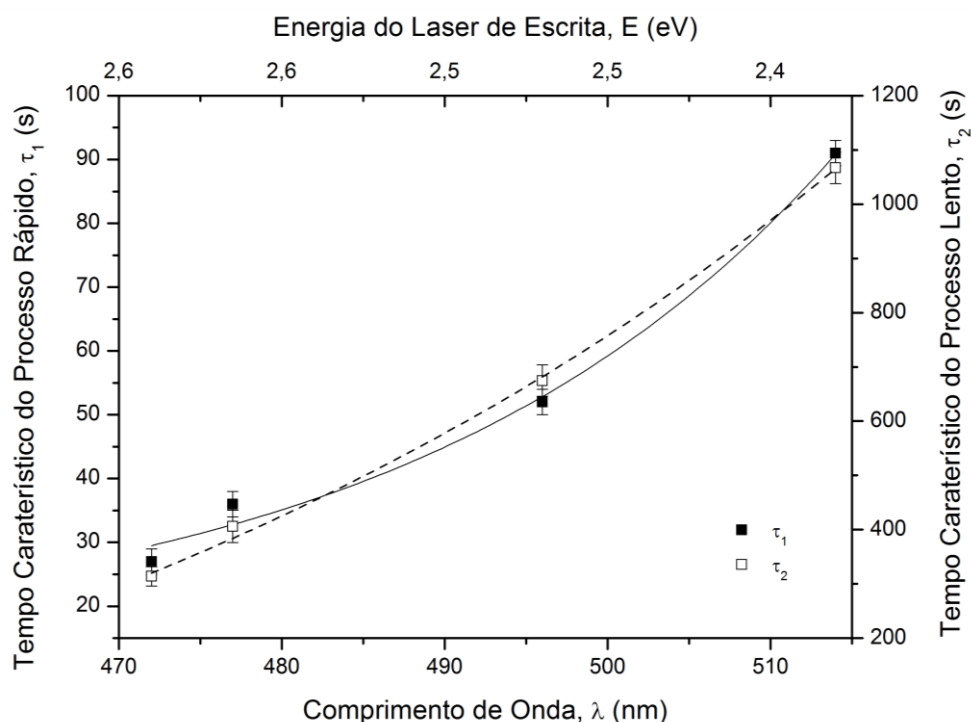


**Figura 4.12.** Gráfico dos primeiros instantes (a) da criação e (b) da relaxação de birrefringência, em filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub>, com o laser de escrita sintonizado em comprimentos de onda de 514, 496, 477 e 472 nm.

O ajuste biexponencial efetuado às curvas acima apresentadas evidenciou uma celeridade nos tempos característicos rápido,  $\tau_1$ , e lento,  $\tau_2$ , do processo de criação de birrefringência, tal como se encontra indicado na Tabela 4.6 e na Figura 4.13. O aumento da rapidez da criação de birrefringência já foi observado por Ho *et al*, em filmes poliméricos produzidos pela técnica de polimerização [67].

**Tabela 4.6.** Tabela resumo das constantes de tempo características dos processos rápido,  $\tau_1$ , e lento,  $\tau_2$ , e respectivas magnitudes normalizadas,  $I_1$  e  $I_2$ , resultantes da criação de birrefringência com diversos comprimentos de onda.

Comprimento de Onda, $\lambda$ (nm)	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$I_1$	$I_2$
<b>472</b>	$27 \pm 2$	$314 \pm 18$	$0,51 \pm 0,02$	$0,473 \pm 0,006$
<b>477</b>	$36 \pm 2$	$406 \pm 30$	$0,53 \pm 0,01$	$0,467 \pm 0,007$
<b>496</b>	$52 \pm 2$	$675 \pm 29$	$0,53 \pm 0,01$	$0,473 \pm 0,006$
<b>514</b>	$91 \pm 2$	$1067 \pm 29$	$0,47 \pm 0,01$	$0,527 \pm 0,006$



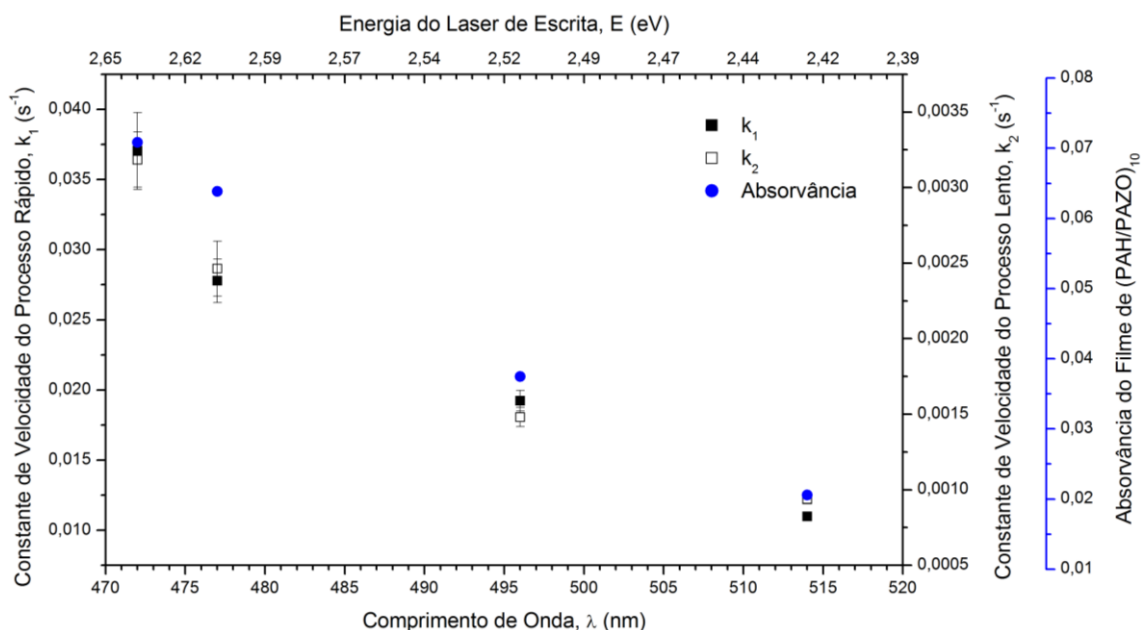
**Figura 4.13.** Representação gráfica dos tempos característicos da correspondentes à criação de birrefringência fotoinduzida em filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub>, em função do comprimento de onda do laser de escrita. As linhas, a cheio e a tracejado, correspondem a linhas de tendência.

Diferentemente do observado para os tempos característicos de cada processo, as respectivas magnitudes,  $I_1$  e  $I_2$ , mantêm-se aproximadamente constantes a  $0,51 \pm 0,05$  e  $0,49 \pm 0,03$ . Desta forma, o ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans* domina tenuemente a criação de birrefringência comparativamente com a reorientação molecular, mantendo-se esta predominância constante para diversos comprimentos de onda do laser de escrita. Concludentemente, pode desde já inferir-se que a indução de celeridade neste processo não se baseia em efeitos relacionados com o volume livre, uma vez que a reorientação molecular depende fortemente do mesmo.



Poder-se-ia ponderar, como tentativa de justificação do aumento de rapidez da criação de birrefringência, que uma radiação mais energética induziria no filme um aumento de temperatura superior ao de uma radiação de menor energia. Ferreira [36] inferiu, no âmbito do estudo do efeito da temperatura de filmes automontados de PAH/PAZO, que em condições de temperatura inferiores à temperatura de transição vítrea do PAZO e para  $\text{pH}(\text{PAH}) < 8$ , o processo de criação de birrefringência se torna mais rápido, prevalecendo a contribuição proporcionada pela orientação dos cromóforos via ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*, ou seja, pelo processo rápido. No entanto, foi verificado que, independentemente do comprimento de onda sintonizado no laser de escrita, após um intervalo de tempo de 5 min, a temperatura do filme era aproximadamente igual a 35,2 °C, pelo que o efeito desta temperatura encontra-se igualmente presente nas curvas de birrefringência para diversos comprimentos de onda do laser de escrita.

Por fim, subsiste ainda o facto de que um comprimento de onda tendencialmente mais próximo do valor de ressonância do grupo azo (360 nm), ou seja, um comprimento de onda mais próximo do máximo de absorvância deste grupo, induz uma criação de birrefringência mais eficazmente quando comparado a um comprimento de onda associado a uma absorvância diminuta. A dependência da celeridade do processo de criação da birrefringência com o comprimento de onda do laser de escrita, e a respetiva absorvância do filme de  $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ , encontra-se representada na Figura 4.14. Depreende-se, da mesma, que a rapidez do processo acompanha, aproximadamente, o aumento de absorvância proporcional à energia da radiação da radiação do laser incidente.



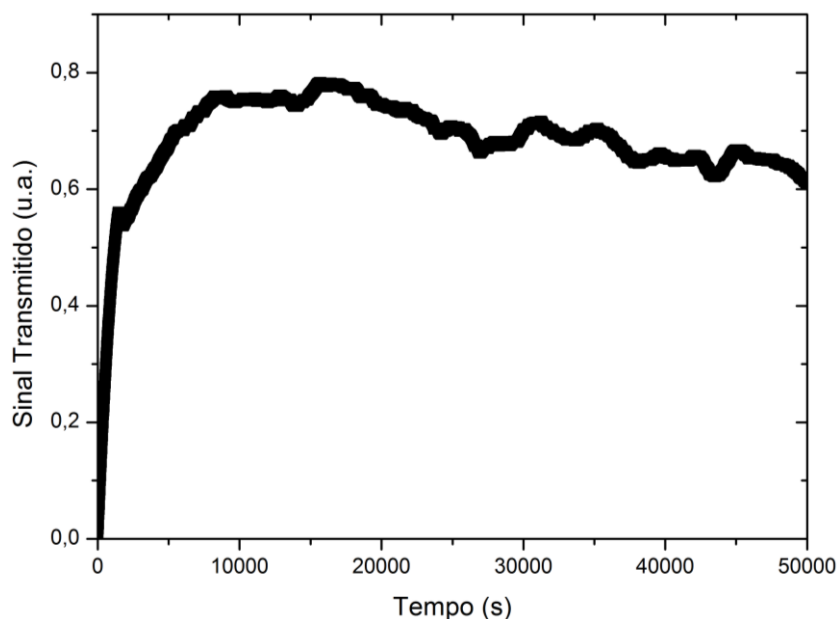
**Figura 4.14.** Gráfico da dependência da celeridade do processo de criação de birrefringência, com o comprimento de onda do laser de escrita e respetiva absorvância dos filmes de  $(\text{PAH/PAZO})_{10}$ .

Alude-se, ainda, ao facto de que o tempo característico referente ao processo de relaxação é de  $4550 \pm 78$  s para um comprimento de onda de 514 nm, como já anteriormente referido, e aproximadamente constante e igual a  $249 \pm 76$  s para os restantes comprimentos de onda. Esta constância no tempo do processo de relaxação, implica que o mesmo é fortemente

dependente das propriedades intrínsecas do azo polímero, sendo este efeito dissipado apenas por via térmica, tal como evidenciado no estudo da dinâmica da birrefringência em copolímeros realizado por Choi e Kang [60].

#### 4.5. Efeito do Tempo Máximo de Irradiação

O efeito do tempo máximo de irradiação consiste numa avaliação do intervalo de tempo de irradiação necessário para que o feixe de escrita, com uma determinada potência, cause danos e/ou alterações nos filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub>. Estas alterações nos filmes podem ocorrer de forma mais superficial, como é o caso de danos morfológicos; como a um nível mais intrínseco, nomeadamente degradação dos polieletrólitos que os constituem. Não obstante, independentemente de qual o tipo de alteração sofrida com durante o tempo excessivo de irradiação, prevê-se que a quantidade de cromóforos orientados na direção perpendicular à do campo elétrico diminua e, conseqüentemente, que a birrefringência diminua. Desta forma, a monitorização deste efeito foi efetuada através da diminuição do sinal de birrefringência aquando a sujeição dos filmes a irradiação ininterrupta, tal como se encontra representado a título ilustrativo na Figura 4.15.



**Figura 4.15.** Sinal transmitido pelo filme de (PAH/PAZO)<sub>10</sub> aquando sujeito ininterruptamente ao laser de escrita, com uma potência de 80 mW e um comprimento de onda de 514 nm ( $\approx 2,42$  eV).

Quando este tópico é abordado, remete-se necessariamente para o conceito de fluência, também denominado por densidade de energia. Conceptualmente, a fluência ( $F$ ), consiste na energia por unidade de área necessária para ser atingido o efeito desejado. O cálculo desta grandeza foi efetuado através da relação entre a potência do laser de escrita,  $P_{escrita}$ , o tempo máximo de irradiação verificado,  $t_{irradiação}$ , e a área da secção transversal do feixe de escrita,  $A_{secção}$ , tal como indicado na equação (10).

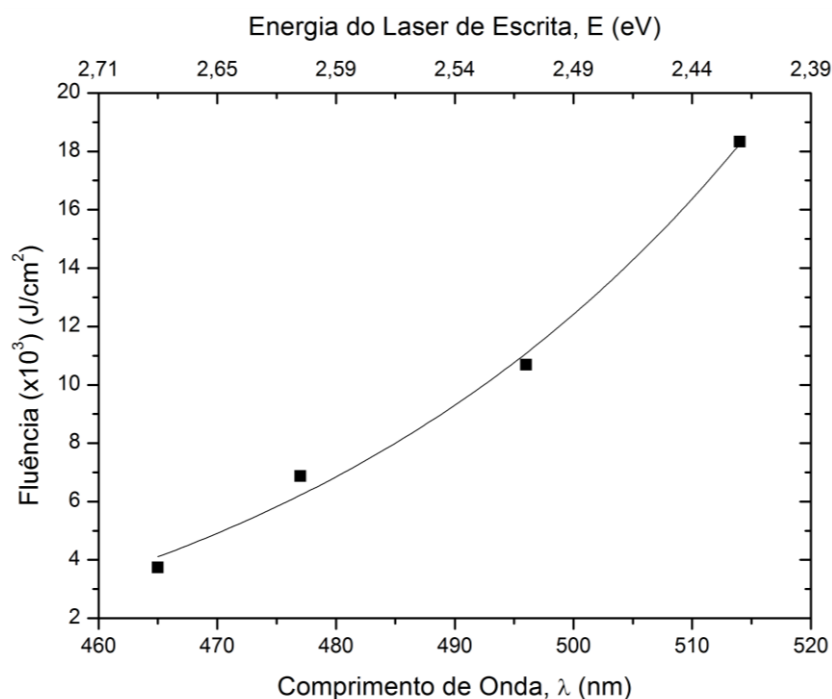
$$F = \frac{P_{escrita} \cdot t_{irradiação}}{A_{secção}} \quad (10)$$

Na Tabela 4.7 apresentam-se os resultados adquiridos para comprimentos de onda do laser de escrita de 514, 488 e 465 nm. Note-se que as potências utilizadas correspondem ao máximo permitido pelo laser para cada comprimento de onda utilizado.

**Tabela 4.7.** Tabela resumo do tempo máximo de irradiação e da fluência, para diferentes comprimentos de onda.

$\lambda$ (nm)	$E_{\text{laser}}$ (eV)	$P_{\text{escrita}}$ (mW)	$t_{\text{irradiação}}$ (min)	$A_{\text{seção}}$ (cm <sup>2</sup> )	$F$ (J/cm <sup>2</sup> )
514	2,42	80	270	0,3	18335
496	2,51	20	630		10695
477	2,61	16	506		6872
465	2,67	10	630		3743

Dos dados acima apresentados, concluiu-se que a fluência apresenta uma dependência inversa com o comprimento de onda do laser de escrita, isto é, com a sua energia. Consequentemente, quanto mais energético for o feixe do laser de escrita, menor será o tempo máximo de exposição do filme para o qual o filme não sofre nenhum tipo de degradação. A relação entre a fluência e a energia do laser encontra-se representada na Figura 4.16.



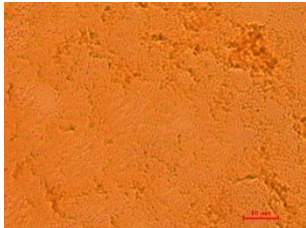

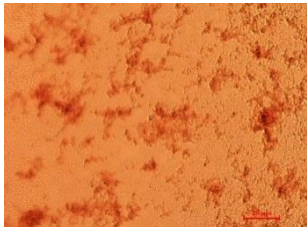
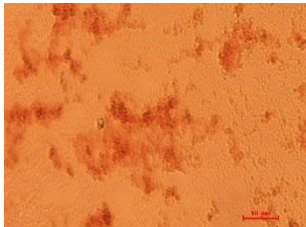

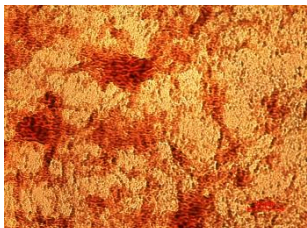
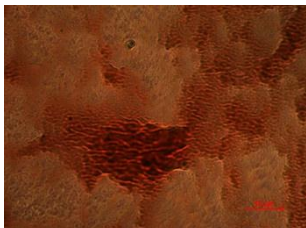
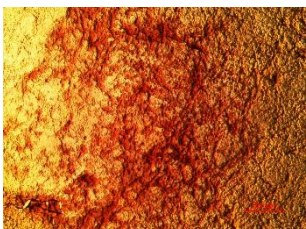
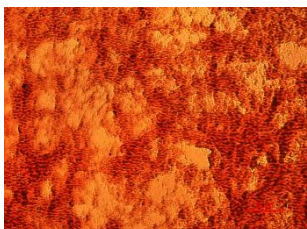
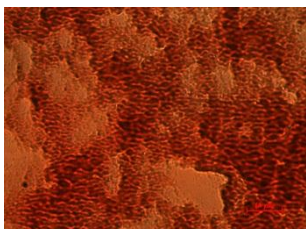
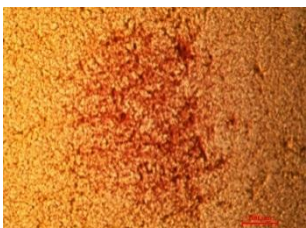
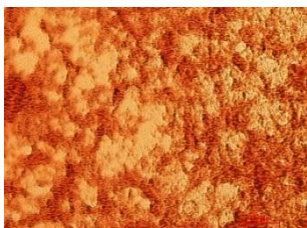
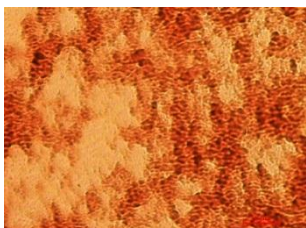


**Figura 4.16.** Dependência da fluência dos filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub> com a energia do laser de escrita. A linha a cheio representa uma linha guia.

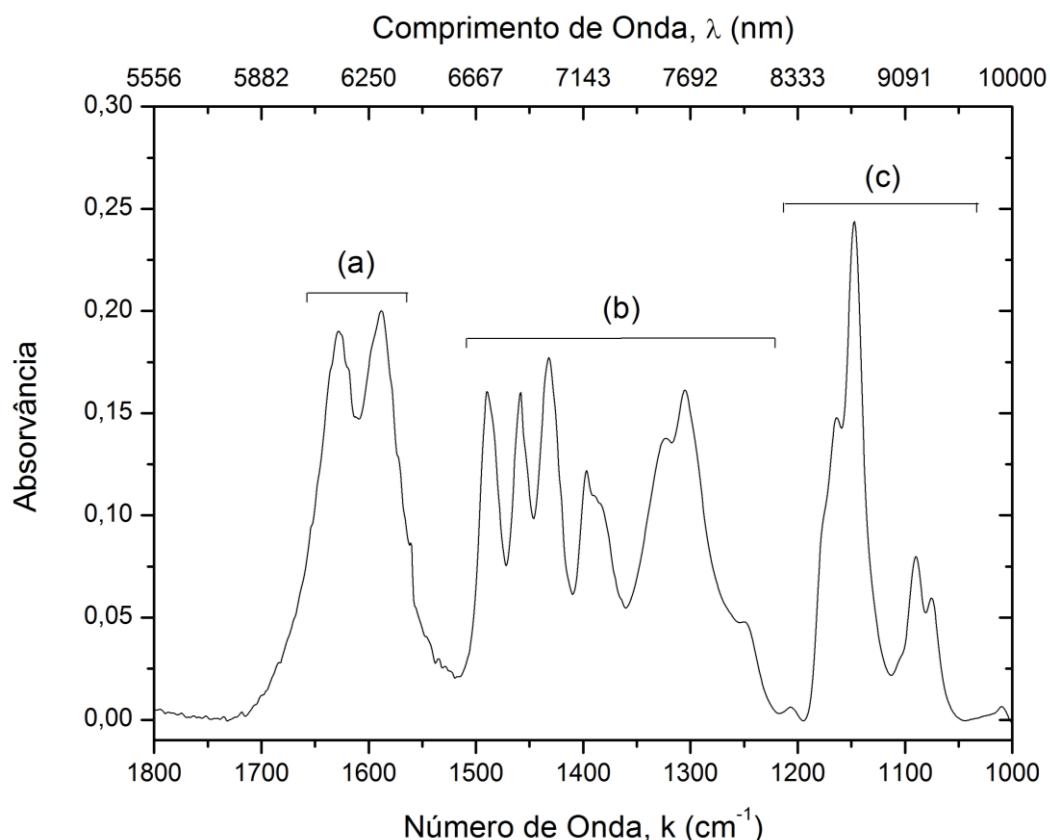
Salienta-se que o principal fator causal da diminuição do sinal de birrefringência, como já mencionado, será a orientação paralela dos cromóforos relativamente ao campo elétrico do laser de escrita, ao invés de uma orientação perpendicular que maximiza a birrefringência. Como tal, se os filmes apresentarem degradação do material constituinte da região irradiada, significa uma diminuição do número de cromóforos na respetiva área e, consequentemente, conduz a uma diminuição da birrefringência.

Para uma observação dos possíveis efeitos causados por irradiação excessiva, os filmes foram analisados num microscópio ótico após serem submetidos a um tempo de irradiação superior ao resolutivo na Tabela 4.7. As imagens da área afetada do filme, foram obtidas para diferentes ampliações, tal como se pode observar na Tabela 4.8, e revelaram alterações morfológicas comparativamente a um filme semelhante sem nenhum tipo de irradiação. Mais se indica, que a intensidade das alterações morfológicas observadas aumenta com a energia do feixe incidente, ou seja, quanto mais energética a radiação incidente utilizada, maior são os efeitos resultantes da mesma.

**Tabela 4.8.** Imagens da região irradiada dos filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub>, obtidas por microscopia ótica com um modo de contraste *Bright Field* (BF), para comprimentos de onda de 514, 488 e 465 nm. Apresenta-se também a região não irradiada do filme, para termos de comparação. As imagens apresentadas foram obtidas com lentes de ampliação x10, x50 e x100.

$\lambda$ (nm)	Ampliações		
	x10 (escala 100 $\mu$ m)	x50 (escala 20 $\mu$ m)	x100 (escala 10 $\mu$ m)
-			
514			
496			
477			
465			

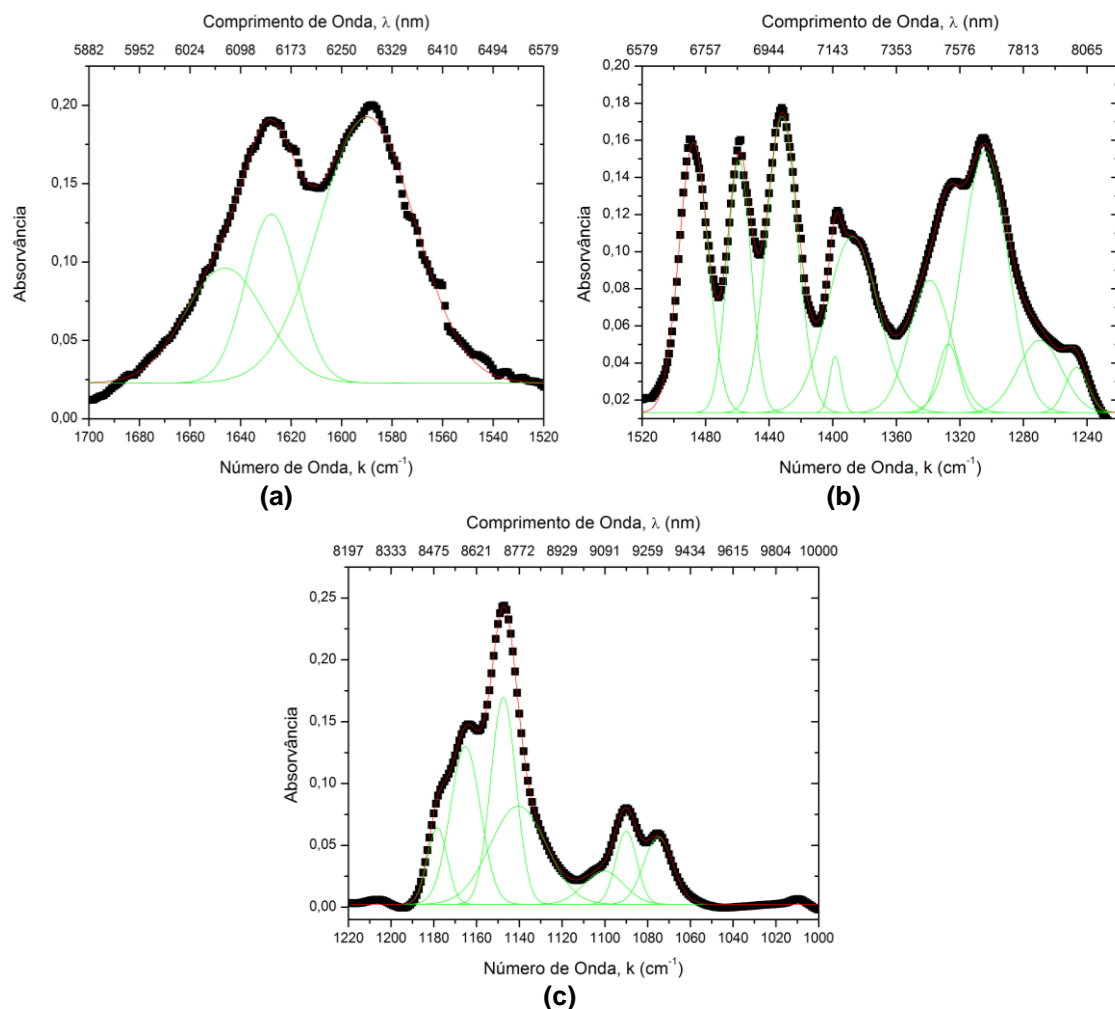
A espectroscopia de infravermelhos possibilita inferir acerca da existência de degradação num polímero, e respetivo mecanismo de degradação, através da identificação e quantificação dos produtos resultantes da mesma. Como tal, a utilização desta técnica foi imprescindível para um melhor entendimento do previamente observado na microscopia ótica. Os espectros de absorvância de infravermelho para filmes de PAZO preparados por derramamento, sem serem submetidos a irradiação, encontram-se na Figura 4.17.



**Figura 4.17.** Gráfico de absorvância obtido por espectroscopia de infravermelho, para um filme não irradiado. (a), (b) e (c) são regiões selecionadas no espectro para uma posterior e facilitada descrição e decomposição. (a) 1700-1520  $\text{cm}^{-1}$ , (b) 1520-1220  $\text{cm}^{-1}$  e (c) 1220-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Na figura acima podem observar-se diversos picos de absorvância, com determinadas larguras a meia altura, que correspondem a vibrações de diversas moléculas e/ou diferentes modos de vibração. A desconvolução dos grupos identificados na Figura 4.17 (a), (b) e (c) encontram-se desconvoluídos na Figura 4.18 (a), (b) e (c), respetivamente.





**Figura 4.18.** Representação gráfica da desconvolução dos picos de absorção das regiões (a) 1700-1520  $\text{cm}^{-1}$ , (b) 1520-1220  $\text{cm}^{-1}$  e (c) 1220-1000  $\text{cm}^{-1}$ , identificadas na figura antecedente.

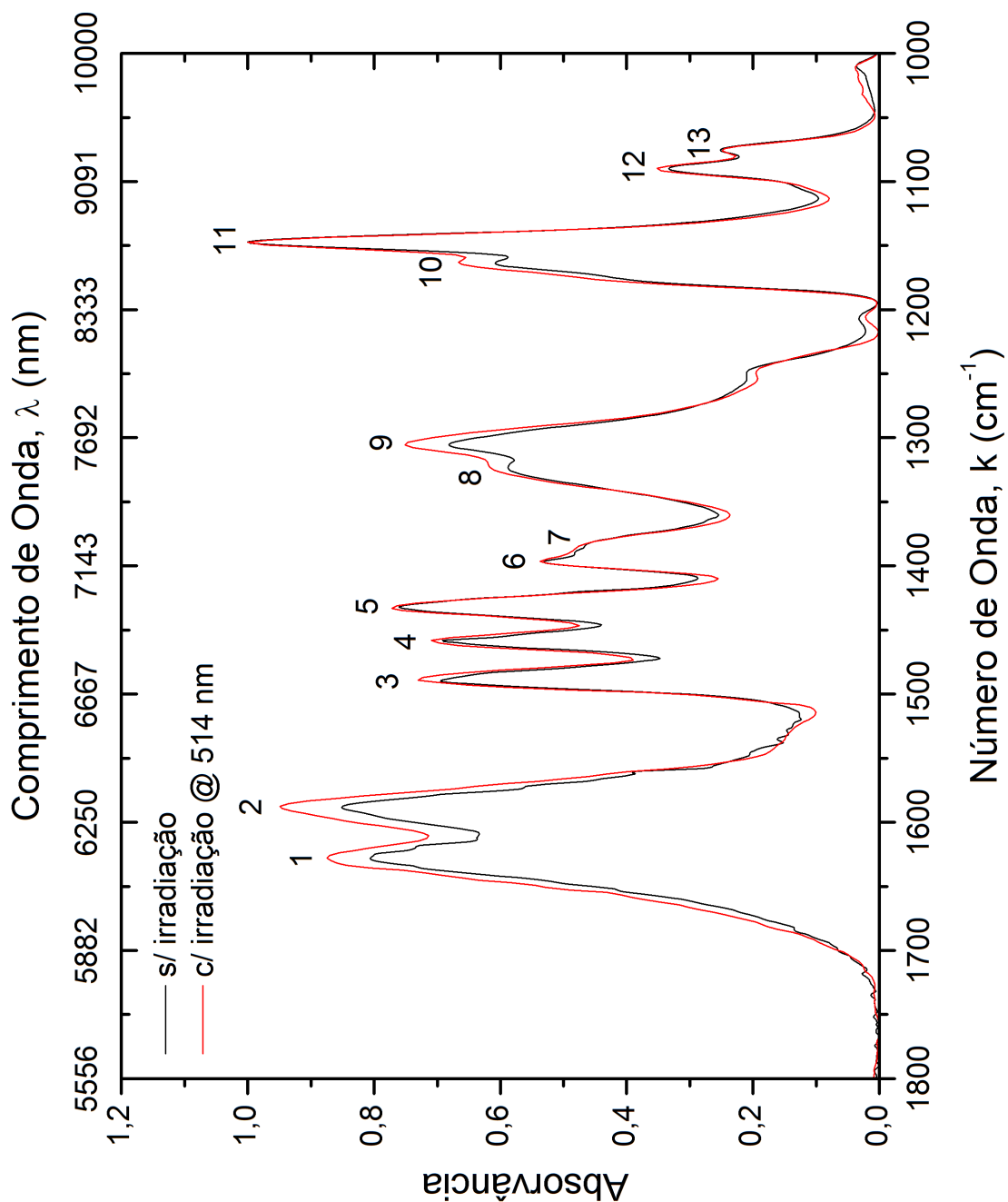
O grupo representado na Figura 4.18 (a), encontra-se desconvoluído em três bandas de absorção distintas:  $1646 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento assimétrico do grupo carbonilo (C=O) do ácido carboxílico (COOH);  $1627,7 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$  e  $1589,8 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$  também referente ao estiramento assimétrico do carbonilo do anião carboxilato ( $\text{COO}^-$ ). Por outro lado, no grupo apresentado na Figura 4.18 (b), existem diversas ligações, nomeadamente: de 1520 a 1420  $\text{cm}^{-1}$ , o estiramento da ligação C=C existente no esqueleto do anel aromático, sendo que o pico a  $1431,92 \pm 0,09 \text{ cm}^{-1}$  detém uma contribuição adicional proveniente da deformação no plano da ligação C-O-H do ácido carboxílico; a  $1398,4 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$  observa-se o estiramento simétrico do anião carboxilato; para  $1339 \pm 5$ , existe um pico correspondente ao estiramento simétrico do grupo azo; os picos localizados a  $1327,1 \pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$  e  $1304 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento assimétrico da ligação  $\text{S(=O)}_2$ , integrante do grupo sulfonamida que possibilita a ligação do grupo funcional à cadeia principal do polímero; e, por fim, de 1280 a 1220  $\text{cm}^{-1}$ , encontram-se os picos referentes à deformação no plano da ligação C-H do anel aromático. De forma a terminar uma descrição das principais ligações integrantes no espectro de infravermelho, na Figura 4.18 (c), salienta-se que as bandas contidas no intervalo 1200 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , inclusive, estão relacionadas com o estiramento simétrico da ligação  $\text{S(=O)}_2$ . Salienta-se, ainda, a

presença da banda regular do PAZO, a  $1075,0 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à vibração da cadeia principal do polímero [68]. As principais bandas do espectro de infravermelho, as ligações e tipos de vibrações associadas [3, 36, 40, 50, 69, 70], que têm vindo a ser descritas ao longo deste parágrafo, estão sumariadas na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9.** Síntese das principais bandas de absorção observadas no espectro de absorvância na região do infravermelho, para filmes de (PAH/PAZO)<sub>10</sub> não irradiados.

Número de Onda, $k \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Ligação	Designação
$1646 \pm 5$	C=O (COOH)	Estiramento Assimétrico
$1627,7 \pm 0,6$	C=O (COO <sup>-</sup> )	Estiramento Assimétrico
$1589,8 \pm 0,2$		
$1487,6 \pm 0,1$	C=C (anel aromático)	Estiramento
$1458,9 \pm 0,1$		
$1431,9 \pm 0,1$		
$1398,4 \pm 0,2$	C=O (COO <sup>-</sup> )	Estiramento Simétrico
$1339 \pm 5$	N=N (grupo azo)	Estiramento Simétrico
$1327,1 \pm 0,7$	S(=O) <sub>2</sub>	Estiramento Assimétrico
$1304 \pm 1$		
$1178,4 \pm 0,3$	S(=O) <sub>2</sub>	Estiramento Simétrico
$1165 \pm 1$		
$1147,5 \pm 0,3$		
$1140 \pm 10$		
$1101 \pm 4$		
$1075,0 \pm 0,4$	C-N (cadeia principal)	Estiramento

Para uma melhor percepção das consequências induzidas pelo excesso de densidade de energia nos filmes, foi efetuada espectroscopia de infravermelho após a irradiação dos mesmos, com comprimentos de onda de 514 e 477 nm, e uma densidade de energia superior à determinada na Tabela 4.7. O espectro de infravermelho obtido sob as condições descritas, encontra-se representado na Figura 4.19. Note-se que o espectro está normalizado para o pico relativo à banda regular, uma vez que esta permanece constante em ambos os espectros.



**Figura 4.19.** Espectro de infravermelhos de um filme PAZO *cast* antes e depois de ser subtido a um tempo de irradiação excessivo, para um comprimento de onda de 514 nm. A numeração de cada pico permite a identificação de posteriores raios efetuados.



De uma forma geral, observa-se, na Figura 4.19, que existe um aumento da absorvância da maioria dos picos presentes no espectro de infravermelho. Em primeira análise, observa-se um aumento de absorvância nos picos 3, 4 e 4, correspondentes à vibração da ligação C=C do esqueleto dos benzenos, que pode estar conotado com o movimento dos mesmos devido ao ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*. Analogamente, o aumento de absorvância relativa à ligação S(=O)<sub>2</sub> (picos de 8 a 11) expressa o movimento associado à cadeia principal, isto é, corresponde à componente da criação de birrefringência interligada com o movimento das cadeias poliméricas. No entanto, atentando nos picos nomeados 1 e 2, correspondentes à vibração do grupo carbonilo (C=O) do anião carboxilato (COO<sup>-</sup>), poder-se-ia inferir que existe um aumento do grau de ionização do PAZO. No entanto, da decomposição dessa banda, obtém-se informação acerca das áreas que permite concluir o oposto. Os dados obtidos através do ajuste gaussiano aos picos 1 e 2 da Figura 4.19, encontra-se sintetizado na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10.** Parâmetros do ajuste das curvas gaussianas do espectro de absorção (1750-1550 cm<sup>-1</sup>) do filme de PAZO, antes e depois de irradiar com um comprimento de onda de 514 nm.

Número de Onda k (cm <sup>-1</sup> )	Ligação	(antes de irradiar)		(depois de irradiar)	
		Área	Absorvância	Área	Absorvância
<b>1588,587</b>	C=O (COO <sup>-</sup> )	41 ± 2	0,78 ± 0,01	45 ± 2	0,88 ± 0,01
<b>1629,981</b>	C=O (COO <sup>-</sup> )	12 ± 3	0,43 ± 0,01	14 ± 4	0,47 ± 0,01
<b>1648,923</b>	C=O (COOH)	19 ± 5	0,32 ± 0,01	24 ± 6	0,38 ± 0,01

O grau de ionização do PAZO, para os dois casos, foi determinado através da razão entre a área das bandas que correspondem ao grupo COO<sup>-</sup> e a área total das bandas. Consequentemente, antes de irradiar o PAZO apresentava um grau de ionização de 74%, decrescendo após a irradiação excessiva para 71%, aproximadamente. Do estudo efetuado por Ferreira *et al* [5] o grau de ionização encontra-se intimamente ligado com o pH do PAZO e o comprimento de onda central da banda de absorção no UV-VIS do grupo azo. Verificaram que um aumento do grau de ionização se traduz num aumento, tanto do pH do PAZO, como no comprimento de onda central. A deslocação do comprimento de onda para a região do vermelho à medida que o pH aumenta, sugere uma interação do grupo azo conjugado com espécies polares, que são conhecidas por afetar a transição  $\pi$ - $\pi^*$ . Outra explicação reside na presença de agregados do tipo H, que estão relacionados com cargas elétricas, tais como as existentes nos azocromóforos. Neste caso, os azocromóforos apresentam grande cooperação entre eles em filmes LBL, quando a carga oposta tem um baixo grau de ionização. Por outras palavras, quando o grupo iónico do azocromóforo (COO<sup>-</sup> Na<sup>+</sup>) é rodeado por contraíões, encontram-se predispostos a agregar [4]. Cruzando esta informação com as imagens de microscopia ótica apresentadas na Tabela 4.8, pode sugerir-se que é este efeito que se verifica nos filmes após irradiados com uma dose excessiva, sendo que neste caso os contraíões são referentes a grupos iónicos presentes na água residual dos filmes de PAZO. No entanto, apenas com recurso a

microscopia ótica e espectroscopia de infravermelhos, não é possível inferir se realmente houve um efeito de degradação nos filmes.

Para aprofundar este assunto, foram preparadas mais filmes LBL em substrato de silício, e posteriormente irradiados, para serem analisados por microscopia de forças atômicas (AFM). As amostras foram enviadas para o Instituto Italiano da Tecnologia (ITT) mas, por força de eventualidades, os resultados ainda não foram devolvidos. Assim, foi impossível concluir mais acerca deste assunto nesta dissertação, mas futuramente continuar-se-á este estudo.

## Capítulo 5. Conclusões e Perspetivas Futuras

### 5.1. Conclusões

A presente dissertação relata o trabalho de investigação desenvolvido no âmbito do estudo da dinâmica da criação e da relaxação de birrefringência em filmes automontados, constituídos pelo polieletrólito poli(hidrocloreto de alilamina) (PAH) e pelo azopolieletrólito poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiol), sal de sódio (PAZO).

Este trabalho teve como objetivos finais apresentar um estudo da dependência do comportamento da criação e relaxação de birrefringência com diferentes imposições óticas e condições dos filmes preparados. A materialização destes objetivos foi conseguida através de diversas medições de ciclos de criação, relaxação e apagamento de birrefringência, em filmes de 10 e 20 bicamadas, e para diferentes potências e comprimentos de onda do laser de escrita.

Primeiramente, no estudo introdutório acerca da influência do número de bicamadas dos filmes na dinâmica da birrefringência, determinou-se que quanto maior o número de bicamadas, mais moroso se mostra o processo de criação de birrefringência, uma vez que a diminuição do volume livre local dos cromóforos dificulta a movimentação dos mesmos. Por outro lado, mostrou-se que quanto mais bicamadas constituem os filmes, maior é o sinal transmitido pelos mesmos porque existe um maior número de cromóforos a contribuir no processo de fotoisomerização.

Demonstrou-se, também, que sucessivas medições no mesmo local da amostra influenciam a dinâmica da criação da birrefringência, tal como previsto na literatura. Assim, quanto maior o número de medições efetuadas no mesmo ponto da amostra, mais rápido se torna o processo de criação de birrefringência. Este comportamento apresenta-se de forma exponencial, no qual a constante de tempo correspondente à criação de birrefringência, tende para um valor constante e diferente de zero. A explicação deste fenómeno foi justificado com um aumento de birrefringência residual, resultante de orientações precedentes, que implicam uma diminuição do número de cromóforos a orientar na medição seguinte. Relativamente à magnitude dos processos envolvidos na criação, infere-se que o processo curto, que envolve o ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans*, apresenta uma preponderância relativamente ao segundo, que se encontra intimamente ligado com o movimento molecular das cadeias poliméricas. Mais concretamente, 70% do processo de criação é devido ao ciclo *trans*→*cis*→*trans*, sendo os restantes 30% consequência do movimento das cadeias.

A variação da potência do laser de escrita exibiu influência na dinâmica da criação e da relaxação da birrefringência, na medida em que um aumento de potência leva a uma diminuição nas constantes de tempo características da criação e da relaxação. O aumento de rapidez da formação de birrefringência prende-se com o aumento da taxa de transferência de energia para os cromóforos, que leva à ocorrência de mais ciclos de fotoisomerização *trans*-*cis*-*trans*. Este aumento da taxa de fotoisomerização também apresenta repercussões no sinal máximo de birrefringência, que se verifica crescente com o aumento da potência do laser de escrita, e apresenta um máximo de  $3,83 \times 10^{-4}$  para 70 mW. Em termos de magnitudes dos processos,

observou-se que estes não são constantes. O processo rápido apresenta-se crescente com a potência, atingindo um máximo de 70% para 70 mW, em oposição aos 30% do processo lento. O respeitante ao processo de relaxação também diminui. No entanto, este processo não se prende com o aumento da taxa de transferência de energia para os cromóforos, mas sim com efeitos térmicos, nomeadamente com a relaxação térmica *cis*→*trans*. Após o processo de relaxação o valor da birrefringência decai para valores entre 12,7% a 21% para potência entre 10 e 70 mW, respetivamente. Consequentemente, afirma-se que filmes irradiados com menores potências permanecem mais estáveis do que quando irradiados com maiores potências. Aqui fica mais um sinal de que o tempo de relaxação diminui por efeitos térmicos.

À semelhança do que se verificou para uma potência variável, também a criação de birrefringência se torna um processo mais rápido com radiações mais energéticas, ou seja, para menores comprimentos de onda do laser de escrita. Mais se verificou, que a velocidade do processo – que se prende com o inverso do tempo característico – aumenta aproximadamente à mesma taxa que se dá o aumento de absorvância na cauda da banda de absorção centrada a 360 nm.

A irradiação dos filmes de PAZO com uma dose de radiação excessiva, permitiu depreender que quanto maior a energia da radiação menor a fluência, ou seja, menor é a densidade de energia que o filme “aceita”. A imposição de excesso de densidade de energia possibilitou a observação de alterações morfológicas na superfície dos filmes de PAZO que, associado aos dados obtidos por FTIR, não permite uma clara conclusão de degradação, mas sugere o aparecimento de agregados do tipo H.

## **5.2. Trabalhos Futuros**

Numa perspetiva futura, seria interessante desenvolver uma continuação do presente trabalho, na medida em que algumas tentativas de explicação de certos fenómenos são apenas suposições válidas mas que necessitam ser verificadas. Por exemplo, sugere-se que seja verificada a amplitude da influência da temperatura do laser de escrita no aumento do volume livre, comparativamente com o aumento da birrefringência residual acumulada entre medições sucessivas no mesmo ponto do filme. Sugere-se, também, que seja estudada a dependência do valor da birrefringência com a variação do comprimento de onda do laser de escrita.

Com caráter de maior importância, de forma a findar a caracterização dos filmes automontados de PAH/PAZO, propõe-se que sejam efetuados estudos morfológicos em filmes irradiados com uma dose de energia superior à aceitável, nomeadamente AFM. Com isto pretender-se-ia concluir acerca da existência, ou inexistência, de degradação nestes filmes poliméricos. Estas conclusões possibilitarão deduzir a viabilidade da empregabilidade dos filmes de PAH/PAZO em dispositivos fotónicos, como é o caso de memórias óticas estáveis a altas temperaturas, elevadas potências de escrita e com comprimento de onda variável.

## Anexos

### A. Fichas de Segurança dos Polieletrólitos

#### a) Ficha de Segurança do PAZO



Significado: *Warning*

Código de Perigo: H302\*\*

Equipamento de proteção pessoal: Máscara tipo N96 (US), óculos de proteção e luvas

Código Europeus de Perigo: Xn<sup>††</sup>

Código Europeus de Risco: 22<sup>‡‡</sup>

Código Europeus de Segurança: 36<sup>§§</sup>

#### b) Ficha de Segurança do PAH



Significado: *Warning*

Código de Perigo: H302-H317<sup>\*\*\*</sup>

Equipamento de proteção pessoal: Máscara tipo N96 (US), óculos de proteção e luvas

Código Europeus de Perigo: Xn

Código Europeus de Risco: 22-43<sup>†††</sup>

Código Europeus de Segurança: 36/37<sup>‡‡‡</sup>

---

\*\* Perigoso se ingerido; Toxicidade oral aguda.

†† Perigoso.

‡‡ Perigoso de engolido.

§§ Utilizar roupa de proteção adequada.

\*\*\* Pode provocar uma reação alérgica na pele.

††† Pode causar sensibilidade em contato com a pele.

‡‡‡ Irritante para os olhos e para o sistema respiratório; Utilizar roupa de proteção adequada e luvas.

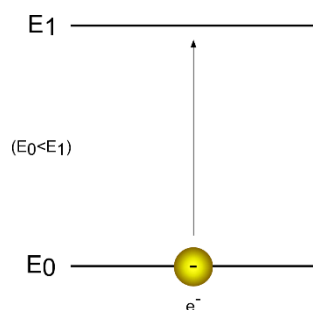
## B. Descrição dos Equipamentos da Montagem Experimental

### a) Laser Cilíndrico de He-Ne

Um laser é genericamente composto por uma fonte de excitação, uma cavidade ressonante (também conhecido por cavidade ótica, ou simplesmente ressonador) e um meio ativo (meio de ganho ótico).

Os lasers de He-Ne enquadram-se na gama dos lasers de gás, isto é, o seu meio ativo corresponde a uma ampola – também denominada por tubo de descarga – que contém uma mistura gasosa de hélio e néon a baixa pressão.

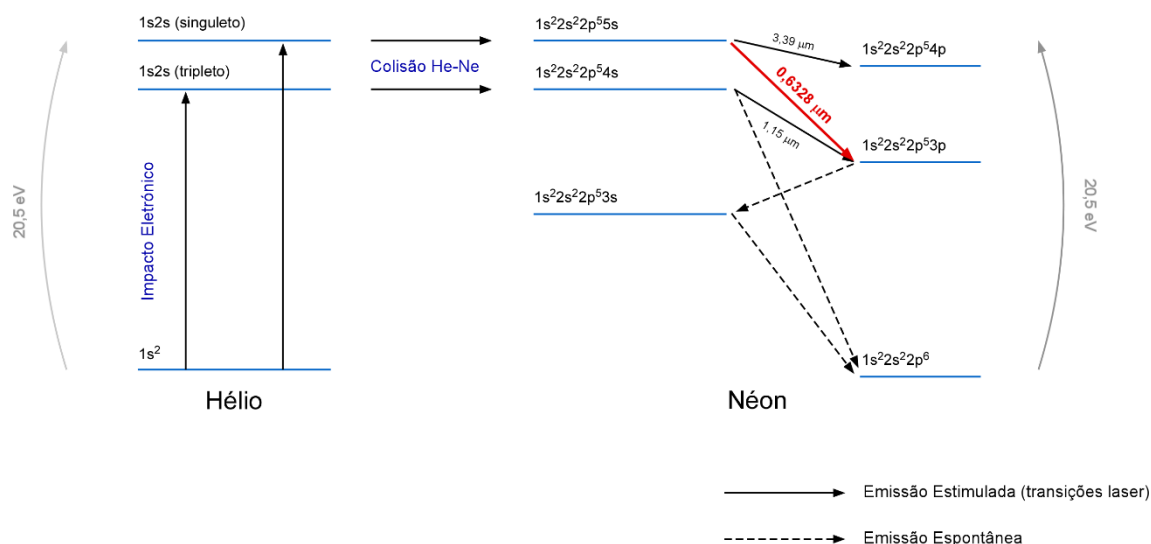
A excitação do meio ativo é realizada por impacto eletrónico, o que provoca a ionização de alguns átomos de He e Ne. Por outras palavras, os eletrões transitam de um nível energético menos elevado,  $E_0$ , para um nível energético mais elevado,  $E_1$ , tal como representado na Figura B.1.



**Figura B.1.** Transição eletrónica de um átomo referente ao processo de excitação no tubo de descarga.  $e^-$  representa um eletrão.

Como já referido, salienta-se que nem todos os átomos presentes na ampola são excitados, ou seja, também existem átomos no seu estado fundamental.

Alguns estados excitados dos átomos de Ne correspondem aos estados excitados dos átomos de He. Por consequência, quando os átomos excitados de He colidem com átomos de Ne que se encontram no seu estado fundamental, verifica-se uma transferência energética: há excitação dos átomos de Ne e uma desexcitação dos átomos de He, o que se traduz numa inversão da população. Após algum tempo estes átomos decaem para um nível energético inferior, dando origem à emissão espontânea de um fóton de energia igual à diferença de energias de cada nível, tal como esquematizado na Figura B.2.



**Figura B.2.** Representação esquemática da transição correspondente à excitação do meio ativo no interior do tubo de descarga.

Este processo, denominado por emissão espontânea, ocorre na cavidade ressonante constituída por dois espelhos, que se encontra no eixo ótico do tubo de descarga: um de refletividade 100% e outro com uma refletividade menor. Este último espelho tem como função refletir parte da radiação gerada, sendo a outra parte emitida para o exterior do laser. O facto do ressonador e o tubo de descarga se encontrarem alinhados sobre o mesmo eixo ótico permite que ocorra um fenómeno de amplificação por intermédio de emissão estimulada. Parte da luz criada por emissão espontânea é refletida e incide posteriormente em átomos excitados, induzindo emissão estimulada. O fóton criado é emitido na mesma direção que a do fóton originador, bem como o mesmo comprimento de onda.

O laser *Melles Griot 25-LHR-151-230 Cylindrical Helium Neon Laser Systems* emite radiação visível com um comprimento de onda correspondente a 632,8 nm e de potência máxima registada de 6,97 mW (classe 3R). Segundo o fabricante, este laser tem um tempo máximo de aquecimento de 15 minutos e um intervalo de temperatura limitado entre -20 °C e 40 °C quando em operação. Salienta-se ainda que o feixe emitido tem um diâmetro de 1,02 mm e uma divergência de 0,79 mrad.

### b) Laser Cilíndrico de Ar+

O laser *Melles Griot 35-LAP-431-230 Tunable Ion Laser* possui um mecanismo de funcionamento análogo ao laser de He-Ne, à exceção do seu meio ativo corresponder a uma mistura de árgon e kripton, e ter acoplado um sistema de refrigeração. É, ainda, possível a seleção de nove comprimentos de onda distintos, situados entre o violeta (454 nm) e o verde (514 nm), com uma potência máxima nominal de 200 mW (classe 3B). No entanto, com a constante utilização do laser ao longo dos anos, a sua potência máxima decaiu, correspondendo atualmente a 80 mW para um comprimento de onda de 514 nm.

A regulação dos diversos comprimentos de onda, nos quais o laser pode emitir, é efetuada por intermédio de um parafuso micrométrico incorporado no laser.

### c) Detetor de Potência Newport 818-UV

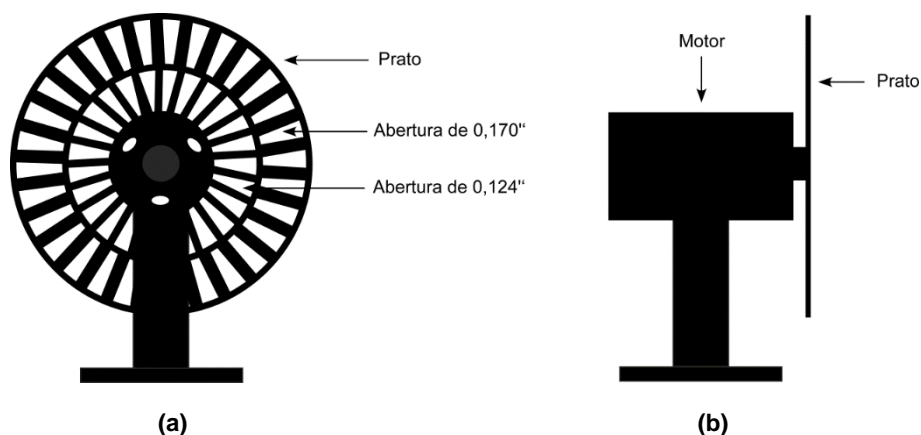
O fotodetector *818 Series* da *Newport* encontra-se acoplado ao medidor de potência *Virtual Optical Power Meter 841-P-USB*. O conjunto permite a medição de potências compreendidas entre 1 nW e 10 kW.

O *software* utilizado para a aquisição de valores encontra-se incluído com o medidor de potência, que é conectado ao computador por USB.

### d) Chopper Stanford SR540

Um *chopper* é um dispositivo ótico que impõe uma interrupção periódica de uma fonte de luz – neste caso o feixe de leitura – e que, usualmente, se encontra conjugado a um amplificador *lock-in*.

De uma forma geral, um *chopper* é constituído por um prato que gira com uma determinada frequência, imposta pela conexão a um motor, tal como representado na Figura B.3. As frequências são sintonizáveis através do controlador representado na Figura B.4, podendo variar entre 4 Hz e 3,7 kHz. Contudo, o fabricante recomenda que a frequência de funcionamento não seja inferior a 100 Hz e que a escolha do prato seja feita de acordo com as especificações fornecidas.



**Figura B.3.** Ilustração do *chopper* implementado na montagem experimental utilizada para medição da birrefringência fotoinduzida. (a) Vista frontal e (b) vista lateral.



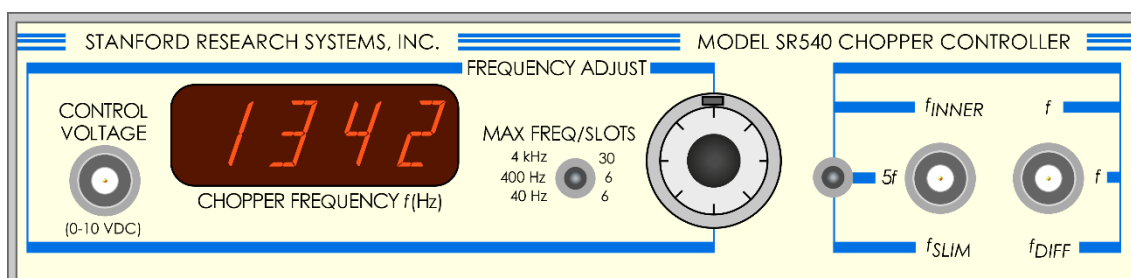


Figura B.4. Controlador do *chopper* SR540 da *Stanford Research Systems, Inc.*

Foi escolhida uma frequência de funcionamento de 3 kHz, aproximadamente, e, portanto, foi instalado um prato de 4" de diâmetro, com aberturas de 0,170". Deste modo foi necessário definir a opção de MAX FREQ/SLOTS em 4 kHz.

A medição da birrefringência, como no capítulo adiante se encontra descrito, é uma experiência de duplo feixe, na qual apenas é feita a detecção de um dos feixes (mais à frente denominado por feixe de leitura).

#### e) Amplificador Lock-in

Um amplificador *lock-in* permite a amplificação de um sinal com determinada frequência mascarado pela presença de ruído, através da aceitação de duas entradas: o sinal de referência, que corresponde ao sinal com uma determinada frequência externa proveniente do *chopper*, e o sinal real, que neste caso é equivalente ao sinal recebido pelo fotodetetor. Assim, a operação do *lock-in* reside na multiplicação dos dois sinais e posterior integração ao longo de um determinado intervalo de tempo, resultando num sinal DC onde a contribuição de todos os sinais de frequência diferente da frequência externa selecionada são aproximadamente nulos. A conjugação destes dois elementos nesta montagem experimental permite minimizar as possíveis contribuições de ruído branco, ou de interferências de outros sistemas, e que afetam as medições efetuadas.

O amplificador *lock-in* utilizado (*Ithaco Dynatrac 393 Lock-in Amplifier*) encontra-se representado na Figura C.5.



Figura B.5. Amplificador *lock-in* utilizado na montagem experimental.

**C. Lista de Material Utilizado para a Preparação dos Filmes Automontados**

- PAZO adquirido à *Sigma-Aldrich*;
- PAH adquirido à *Sigma-Aldrich*;
- Substratos de vidro;
- Substratos de silício;
- Substratos de fluoreto de cálcio;
- Pinças;
- Copos de precipitação, também designados por gobelés;
- Balões volumétricos;
- Pipetas;
- Pompets;
- Pipeta microvolumétrica *Witopet digital*;
- Detergente;
- Água destilada;
- Água ultra pura *Milli-Q*;
- Peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ );
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ );
- Fitas indicadoras de pH.

## Bibliografia

- [1] P. A. Ribeiro, "Caraterização dielétrica e eletroótica do copolímero acrílico funcionalizado com o cromóforo 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)]amino-2'-cloro-4'-nitroazobenzene," Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- [2] B. L. Feringa, W. F. Jager, and B. d. Lange, "Organic Materials for Reversible Optical Data Storage," *Tetrahedron*, vol. 49, pp. 8267-8310, 1993.
- [3] C. Madruga, P. A. Filho, M. M. Andrade, M. Gonçalves, M. Raposo, and P. A. Ribeiro, "Birefringence dynamics of poly{1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt} cast films," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 8191-8196, 2011.
- [4] Q. Ferreira, P. A. Ribeiro, O. N. O. Jr., and M. Raposo, "Long-term stability at high temperatures for birefringence in PAZO/PAH layer-by-layer films," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 4, pp. 1470-1477, 2012.
- [5] Q. Ferreira, P. J. Gomes, P. A. Ribeiro, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, *et al.*, "Determination of degree of ionization of poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and poli[1-[4-(3-carboxy-4-hidroxyphenylazo)-benzene sulfonamid]-1,2-ethanediyl], sodium salt) (PAZO) in layer-by-layer films using vacuum photoabsorption spectroscopy," *Langmuir*, vol. 29, pp. 448-455, 2013.
- [6] K. G. Yager and C. J. Barret, "Azobenzene polymers for photonic application," in *Smart light-responsive materials*, Y. Z. a. T. Ikeda, Ed., ed: Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [7] J. H. Kim, K. M. Hong, H. S. Na, and Y. K. Han, "Polymer thin films containing azo dye for rewritable media," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 1585-1587, 2001.
- [8] A. Natanshon, P. Rochon, J. Gosselin, and S. Xie, "Azo Polymers for Reversible Optical Storage 1. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethy]ethylamino]4-nitroazobenzene]," *Macromolecules*, vol. 25, pp. 2268-2273, 1992.
- [9] X. Meng, A. Natansohn, and P. Rochon, "Azo polymers for reversible optical storage. 11 poly{4,4'-(1-methylethylidene)bisphenylene 3-[4-(4-nitrophenylazo)phenyl]-3-azapentanedioate}," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 34, pp. 1461-1466, 1996.

- [10] Z. Sekkat, J. Wood, and W. Knoll, "Reorientation Mechanism of Azobenzenes within the Trans-Cis Photoisomerization," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 17226-17234, 1995.
- [11] X. Meng, A. Natansohn, and P. Rochon, "Azo polymers for reversible optical storage: 12. Poly{1-acryloyl-4-[4-(4-nitrophenylazo)phenyl] piperazine}," *Supramolecular Science*, vol. 3, pp. 207-213, 1996.
- [12] J. Yang, J. Zhang, J. Liu, P. Wang, H. Ma, H. Ming, *et al.*, "Holographic grating recording in azobenzene polymer films," *Optical Materials*, vol. 27, pp. 527-532, 2004.
- [13] T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova, "Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence," *Applied Optics*, vol. 23, pp. 4309-4312, 1984.
- [14] S.-H. Lee, S. Balasubramanian, D. Y. Kim, N. K. Viswanathan, S. Bian, J. Kumar, *et al.*, "Azo Polymer Multilayer Films by Electrostatic Self-Assembly and Layer-by-Layer Post Azo Functionalization," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 6534-6540, 2000.
- [15] G. S. Hartley, "The cis-form of azobenzene and the velocity of the thermal cis[ $\rightarrow$ ]trans-conversion of azobenzene and some derivatives," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 633-642, 1938.
- [16] J. Delaire and K. Nakatani, "Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials," *Chemical Reviews*, vol. 100, pp. 1817-1846, 2000.
- [17] M. R. Cardoso, "Estudo da birrefringência fotoinduzida por um e dois fótons em compostos azoaromáticos da família salen," Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- [18] C. S. Paik and H. Morawetz, "Photochemical and Thermal Isomerization of Azoaromatic Residues in the Side Chains and the Backbone of Polymers in Bulk," *Macromolecules*, vol. 5, pp. 171-177, 1972.
- [19] C. Cojocariu and P. Rochon, "Light-induced motion in azobenzene-containing polymers," *Pure and Applied Chem.*, vol. 76, pp. 1479-1497, 2004.
- [20] F. F. Dall'Agnol, "Estudo da influência do volume livre sobre os mecanismos de fotosomerização em azopolímeros," Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

- [21] R. Reuter, "Synthesis properties and applications of macrocyclic azobenzenes," Tese de Doutorado, Universidade de Basel, Basel, 2011.
- [22] A. Natansohn and P. Rochon, "Photoinduced motions in azo-containing polymers," *Chemical reviews*, vol. 102, pp. 4139-4175, 2002.
- [23] Z. Sekkat, "Isomeric orientation by two-photon excitation: a theoretical study," *Optics Communications*, vol. 229, pp. 291-303, 2004.
- [24] L. Boni, "Não linearidades óticas em azocompostos," Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- [25] H. Rau, "Photoisomerization of sterically hindered azobenzenes," *Journal Photochemistry and Photobiology*, vol. 42, pp. 321-327, 1988.
- [26] H. Rau, "Photoisomerization of benzenes," in *Photoreactive Organic Thin Films*, Z. Sekkat and W. Knoll, Eds., ed: Academic Press, 2002, pp. 3-47.
- [27] S. Monti, "Features of the photochemical active state surfaces of azobenzene," *Chemical Physics*, vol. 71, pp. 87-99, 1982.
- [28] H. Rau, "Further evidence for rotation in the  $\pi,\pi^*$  and inversion in the  $n,\pi^*$  photoisomerization of azobenzenes," *Journal of Photochemistry*, vol. 26, pp. 221-225, 1984.
- [29] D. S. S. Jr., "Filmes Langmuir-Blodgett de poliuretanos funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades de armazenamento ótico," Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- [30] *Handbook of polyelectrolytes and their applications* vol. 1: American Scientific Publishers, 2002.
- [31] J. C. Hooker, W. R. Burghardt, and J. M. Torkelson, "Birefringence and second-order nonlinear optics as probes of polymer cooperative segmental mobility: Demonstration of Debye-type relaxation," *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, pp. 2779-2789, 1999.
- [32] G. Williams and D. C. Watts, "Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a single empirical decay function," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 66, pp. 80-85, 1952.

- [33] O. K. Song, C. H. Wang, and M. A. Pauley, "Dynamic processes of optically induced birefringence of azo compounds in amorphous polymers below  $T_g$ ," *Macromolecules*, vol. 30, pp. 6913-6919, 1997.
- [34] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, and S. Xie, "Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene]," *Macromolecules*, vol. 25, pp. 2268-2273, 1992/04/01 1992.
- [35] F. F. Dall'Agnol, O. N. Oliveira, and J. A. Giacometti, "Influence from the Free Volume on the Photoinduced Birefringence in Azocompound-Containing Polymers," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 4914-4919, 2006.
- [36] Q. A. Ferreira, "Estudo da formação de filmes nanoestruturados para aplicação em fotônica," Tese de Doutorado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2007.
- [37] O. N. O. Jr., M. Raposo, and A. Dhanabalan, "Solid Thin Films and Layers," in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. vol. 4, H. S. Nalwa, Ed., ed: Academic Press, 2001.
- [38] G. Decher and J. Schmitt, "Fine-Tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes," in *Trends in Colloid and Interface Science VI*. vol. 89, C. Helm, M. Lösche, and H. Möhwald, Eds., ed: Steinkopff, 1992, pp. 160-164.
- [39] M. Raposo and O. N. Oliveira, "Adsorption of poly(o-methoxyaniline) in layer-by-layer films," *Langmuir*, vol. 18, pp. 6866-6874, 2002.
- [40] Q. Ferreira, P. J. Gomes, M. Raposo, J. A. Giacometti, O. N. Oliveira, and P. A. Ribeiro, "Influence of Ionic Interactions on the Photoinduced Birefringence of Poly[1-[4-(3-Carboxy-4 Hydroxyphenylazo) Benzene Sulfonamido]-1,2-Ethanediy], Sodium Salt] Films," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, pp. 2659-2666, 2007.
- [41] M. F. Raposo, "Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): Evidência de pontes de hidrogénio além da interação iónica," Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- [42] G. Decher, Y. Lvov, and J. Schmitt, "Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films," *Thin Solid Films*, vol. 244, 1994.
- [43] N. Sousa, J. Silva, A. Marcelo, M. Raposo, R. Giacometti, and O. O. Jr., "Dynamic scale theory for characterization surface morphology of layer-by-layer films of poly(o-

- methoxyaniline)," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, pp. 548-552, 2004.
- [44] J. Lourenço, P. A. Ribeiro, A. M. B. d. Rego, and M. Raposo, "Counterions in layer-by-layer films - Influence of the drying process," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 313, pp. 26-33, 2007.
- [45] (15/01/2013). URL: <http://www.ifi.unicamp.br/~accosta/laboespectro.html>.
- [46] (20/01/2013). URL: [www.fsp.usp.br/~dmbastos/aula%20espectro.ppt](http://www.fsp.usp.br/~dmbastos/aula%20espectro.ppt).
- [47] H. Águas, "Espectroscopia de absorção no ultravioleta, visível e infravermelho próximo," ed. Monte de Caparica: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2006.
- [48] (18/10/2013).  
[http://biomedicaloptics.spiedigitallibrary.org/data/Journals/BIOMEDO/24226/JBO\\_17\\_10\\_105001\\_f002.png](http://biomedicaloptics.spiedigitallibrary.org/data/Journals/BIOMEDO/24226/JBO_17_10_105001_f002.png).
- [49] B. C. Smith, *Fundamentals of transform infrared spectroscopy*, 2nd ed. New York: CRC Press, 2011.
- [50] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*, 5th ed.: John Wiley & Sons, Inc, 1991.
- [51] M. Draganov, R. Bakalska, S. Sotirov, E. Penchev, M. Todorova, and V. Serbezov, "Optical and AFM microscopy studing of thin NLO organic films deposited by pulsed laser deposition," *Bulgaria Scientific Papers - Chemistry*, vol. 37, pp. 65-70, 2010.
- [52] (16/09/2013). <http://www.articledashboard.com/Article/Modern-Light-Microscope/1778020>.
- [53] R. A. Wilson and H. A. Bullen, "Introduction to scanning probe microscopy (SPM) - Basic theory atomic force microscopy (AFM)," Northern Kentucky University, Highland Heights.
- [54] L. A. Girifalco and M. Hodak, "Van der Waals binding energies in graphitic structures," *Physical Review B*, vol. 65, pp. 1254041-1254045, 2002.

- [55] Q. Ferreira, P. J. Gomes, Y. Nunes, M. J. P. Maneira, P. A. Ribeiro, and M. Raposo, "Atomic force microscope characterization of PAH/PAZO multilayers," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 506-511, 2007.
- [56] N. M. Ahmad, S. J. Ali, and M. Saqib, "Stimuli-Responsive Self-Assembled Multilayer Azo Thin Films: Effect of Aggregates and Salt on Significant Spectral Shifts," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 50, pp. 1881-1889, 2012.
- [57] L. P. F. Aggarwal, "Interações das porfirinas aquo-solúveis TPPS4 e TMPyP com sistemas biológicos e modelos. Efeitos do pH e da força iônica," Tese de Doutorado, Departamento de Física e Matemática, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.
- [58] Q. Ferreira, P. A. Ribeiro, and M. Raposo, "Villain's fractal growth of poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt] J-aggregates onto layer-by-layer films and its effect on film absorbance spectrum," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, pp. 2435081-2435087, 2013.
- [59] Q. Ferreira, P. J. Gomes, M. J. P. Maneira, P. A. Ribeiro, and M. Raposo, "Mechanisms of Adsorption of an Azo-polyelectrolyte onto Layer-by-Layer Films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126, pp. 311-317, 2007.
- [60] D. H. Choi and S. H. Kang, "Dynamic behavior of photoinduced birefringence of copolymers containing aminonitro azobenzene chromofore in the side chain," *Bolletín of the Korean Chemical Society*, vol. 20, pp. 1186-1194, 1999.
- [61] J. R. Silva, F. F. D. Agnol, O. N. O. Jr, and J. A. Giacometti, "Temperature dependence of photoinduced birefringence in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of azobenzene-containing polymers," *Polymer*, vol. 43, pp. 3753-3757, 2002.
- [62] D. Han, X. Tong, Y. Zhao, T. Galstian, and Y. Zhao, "Cyclic azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymers: synthesis and topological effect on mesophase transition, order and photoinduced Birefringence," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 3664-3671, 2010.
- [63] T. He, C. Wang, and X. Pan, "Nonlinear refraction and photoinduced birefringence in chlorophosphonazo I doped polymer thin films," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, pp. 2991-2995, 2008.



- [64] C. R. Mendonça, L. Misoguti, A. A. Andrade, S. B. Yamaki, V. D. Dias, T. D. Z. Atvars, *et al.*, "Photoinduced birefringence in di-azo compounds in polystyrene and poly(methyl methacrylate) guest host systems," *Optical Materials*, vol. 30, pp. 216-221, 2007.
- [65] M. S. Ho, A. Natansohn, and P. Rochon, "Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 7. The Effect of the Size of the Photochromic Groups," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 6124-6127, 1995.
- [66] D. Brown, A. Natansohn, and P. Rochon, "Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 5. Orientation and Dipolar Interactions of Azobenzene Side Groups in Copolymers and Blends Containing Methyl Methacrylate Structural Units," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 6116-6123, 1995.
- [67] M. S. Ho, C. Barrett, J. Paterson, M. Esteghamatian, A. Natashon, and P. Rochon, "Synthesis and optical properties of poly{(4-nitrophenyl)-[3-[N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-carbazolyl]]diazene}," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 4613-4618, 1996.
- [68] D. Möncke, G. Mountrichas, S. Pispas, and E. I. Kamitsos, "Orientation phenomena in chromophore DR1-containing polymer films and their non-linear optical response," *Materials Science and Engineering B*, vol. 176, pp. 515-520, 2011.
- [69] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*: Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [70] J. P. Dunn, P. R. Koppula, H. G. Stenger, and I. E. Wachs, "Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 19, pp. 103-117, 1998.